



# Mécanismes d'enregistrement géochimique liés à des processus cinétiques au moment de la précipitation des travertins

Leonora Fleurent

## ► To cite this version:

Leonora Fleurent. Mécanismes d'enregistrement géochimique liés à des processus cinétiques au moment de la précipitation des travertins. Géochimie. Université Paris Saclay (COMUE); Université du Québec à Montréal, 2015. Français. NNT : 2015SACLS204 . tel-01302924

**HAL Id: tel-01302924**

**<https://theses.hal.science/tel-01302924>**

Submitted on 25 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE de Doctorat



De

**Université PARIS SACLAY**

Préparée au sein de l'Université Paris Sud –Orsay (France)

Ecole Doctorale 579 : Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences-  
SMEGAG

Laboratoire : Géosciences Paris Sud (GEOPS)

Spécialité Doctorale : Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphère.

ET DE

**UNIVERSITE DU QUEBEC A MONTREAL-Montréal (Québec)**

Laboratoire : GEOTOP

Présentée par **Léonora Fleurent**

# **Mécanismes d'enregistrement géochimique liés à des processus cinétiques au moment de la précipitation des travertins.**

Comme exigence partielle à l'obtention conjointe du doctorat en Terre solide et du doctorat en Sciences de la Terre et de l'Atmosphère.

Date de soutenance : 14/12/2015

P. Négrel	Professeur, BRGM- Rapporteur
C. Emblanch	Professeur, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse- Rapporteur
P. Tucholka	Professeur, Université Paris Sud- Président du jury
R. Stevenson	Professeur, UQAM- Examineur
E. Gibert-Brunet	Directeur de recherche, Université Paris Sud- Directrice de thèse
F. Barbecot	Professeur, UQAM- Directeur de thèse
M. Gillon	Maître de conférence, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse)- Invitée





## Résumé

La réponse des hydrosystèmes souterrains aux variations récentes du climat peut être décrite grâce à des mesures de niveau d'eau, de débit de sources ou rivières associées à des chroniques climatiques appropriées. Lorsque ces données ne sont pas disponibles, les proxies continentaux carbonatés que sont les travertins qui précipitent à partir de source carbo-gazeuses apportent, après décodage à l'aide d'outils hydrogéochimiques, des informations indispensables à la compréhension des changements et environnementaux à différentes échelles de temps.

Cependant, si la relation entre l'enregistrement géochimique au sein de ces travertins et les paramètres environnementaux semble admise, le détail des processus, notamment cinétique et dégazage, ainsi que leur poids respectifs dans les reconstitutions paléoenvironnementales ne sont clairement établis. Afin de mieux contraindre ces processus, un travail minutieux de reconnaissance des mécanismes de précipitation et d'enregistrement de la signature géochimique a été effectué sur les travertins –récents et fossiles- d'une source carbo-gazeuse située dans le Massif Central (France). Il couple expériences de laboratoire innovantes et travail sériel sur le terrain.

Le taux de dégazage du  $\text{CO}_2$  dans les sources carbo-gazeuses est l'un des facteurs principaux conduisant aux conditions de précipitation via la modulation du taux de précipitation de la calcite et par conséquent, sa composition en  $^{18}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les tests en laboratoire ont été conduits en deux étapes : (1) caractérisation des mécanismes de dégazage seuls, et (2) des expériences combinant dégazage et précipitation pour mieux appréhender les processus cinétiques lors de la précipitation des travertins. En parallèle, un travail de terrain spécifique par pose de plaques de plexiglas le long de différents écoulement de la source, nous a permis de connaître la résolution de précipitation des travertins et d'obtenir une meilleure estimation des facteurs de fractionnement.

Les tests en laboratoire confirment que, lors d'un dégazage important, *i.e.* conduisant à la précipitation de travertins, la spéciation des espèces du carbone inorganique dissout (CID) et les flux entre ces espèces sont des paramètres primordiaux à considérer. Le facteur de fractionnement  $\epsilon_{\text{DIC-CO}_2(\text{g})}$  qui dépend du pH suit alors une distillation de Rayleigh dans un système cinétique. Les évolutions des espèces carbonées en solution ont ainsi pu être modélisées à l'aide d'une équation de diffusion faisant intervenir les paramètres propres à l'expérience.



Les résultats de terrain permettent de démontrer que les variations de conditions de précipitation sont principalement dues aux variations de conditions hydrodynamiques et, secondairement, aux variations de température, ce qui a pu être modélisé à l'aide de l'équation définie par Plummer en 1968 et qui a montré la variabilité des conditions de précipitation in-situ. Dans le cas des expériences de précipitation en laboratoire et par comparaison avec les données de terrain, le facteur de fractionnement  $\epsilon_{\text{CID-calcite}}$  va dépendre des concentrations de chaque espèce de CID mais aussi de la partition du carbone entre phase gaz et phase solide. Pour l'oxygène 18, de 2°C à 10°C, les résultats acquis sur les travertins actuels nous ont permis d'utiliser la droite définie récemment par Coplen (2007) pour lier de façon fiable la température au moment de la précipitation et le facteur de fractionnement. Toutefois, pour des températures plus élevées, le facteur de fractionnement est plus important que ce qu'il devrait et confirmant ainsi la non-représentativité des droites de Coplen<sup>1</sup> pour la détermination de la température de précipitation. Lors des expériences de précipitation la tendance est inverse à celle observée pour les travertins confirmant l'influence de la vitesse de dégazage et de l'indice de saturation sur le fractionnement isotopique. Nous avons également confirmé avec les expérimentations, l'impact de la vitesse de précipitation sur les teneurs isotopiques enregistrées dans les travertins.

Ce travail a mis en lumière des mécanismes cinétiques complexes et qui ne sont pas complètement contraints par la seule utilisation des outils isotopiques. L'utilisation du partitionnement des éléments traces est un outil primordial pour appuyer l'étude de ces mécanismes.

## Abstract

The response of continental hydrosystems to recent climate fluctuations can be reconstructed via the continuous measurement of groundwater discharge and climatic chronicles. In the case of no available data, recent environmental reconstructions can be reached through various recorders of environmental conditions such as travertine. However, if the relationship between geochemical records in travertine and environmental parameters seems to be accepted, the details of processes including kinetic and degassing, and their respective weights in paleoenvironmental reconstructions are not clearly established. To better constrain the process, a meticulous recognition of precipitation mechanisms and the geochemical signature of registration was performed on travertine –recent and fossil- precipitating from a carbonate spring in the Massif Central (France). It works couple innovative laboratory experiments and field work series.

Rate of degassing of  $\text{CO}_2$  in rich spring is considered to influence the rate of calcite precipitation and the stable isotope  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  composition. The isotopic equilibrium is rarely maintained during the deposition of travertine and the rate of  $\text{CO}_2$  degassing may be the main controlling factor of the disequilibrium. Because of the lack of knowledge, the fractionation processes (kinetic or equilibrium) occurring between the rich- $\text{CO}_2$  water, gas and travertine, specific pH and temperature-controlled laboratory tests were conducted in two stages: (1) characterization of the only degassing mechanisms, and (2) combining degassing experiments and precipitation to better understand the kinetic processes during precipitation of travertine. In parallel, a specific field work was led by laying Plexiglas substrate along different flow line and has allowed us to know the resolution of travertine precipitation and obtain a better estimation of fractionation factors.

These experimentations confirm that during a degassing leading to travertine precipitation, the speciation is an important parameter to take into account, in fact, a linear relationship between  $\varepsilon_{\text{DIC-CO}_2(\text{g})}$  is observed. We also prove that, for a high rate of degassing, the isotopic equilibrium is not reached because the reaction involving the light isotope is greater than that involving the heavy isotope. Thus, there is different rate of reaction between the species of dissolved inorganic carbon; the reactions that occur in the water are quicker than the reaction between water and gas, which is diffusion controlled. These conclusions were applicable to travertine that precipitates on Ours spring (French Massif Central).

Field results help us to demonstrate that changes in precipitation conditions are mainly due to changes in hydrodynamic conditions and secondarily to temperature changes, which could be

modeled using the equation defined by Plummer in 1968 and showed the variability of precipitation conditions in situ. In the case of laboratory experiments with precipitation compared with the field data, the  $\epsilon_{\text{DIC-calcite}}$  fractionation factor will depend on the concentrations of each species of CID but also carbon partition between gas phase and solid phase. For oxygen 18, from 2°C to 10°C, the results achieved on current travertine have allowed us to use the right Coplen recently defined (2007) to link the temperature reliably at precipitation time and fractionation factor. However, for higher temperatures, the fractionation factor is more important than it should be and confirming unrepresentative of Coplen equation for determination of precipitation temperature. Although, for precipitation experiments the trend is opposite to that observed for the Ours spring travertine confirming the influence of the speed of degassing and the saturation index of isotopic fractionation. We also confirmed with the experiments, the impact of the precipitation rate on the isotopic contents recorded in travertine.

This work has highlighted the complex kinetics and mechanisms that are not completely constrained only by the use of isotopic tools. Using the partitioning of trace elements is an essential tool to support the study of these mechanisms.

## Remerciements

Après trois ans de longue haleine, il est temps pour moi de remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce projet et qui m'ont aidé dans l'achèvement de ce travail.

A la base de ce projet il y a deux personnes, qui ont été mes encadrants pendant ces trois ans : Florent Barbecot et Elisabeth Gibert-Brunet. Je tiens à les remercier de m'avoir proposé ce projet et de m'avoir permis de partir au Québec, qui a été une expérience plus qu'enrichissante aussi bien d'un point de vue personnel que professionnel. Merci de leur confiance et de m'avoir permis de me remettre en question pendant ces trois ans. Merci à Elisabeth pour sa bonne humeur et son soutien jusqu'au bout du bout, merci pour toutes ces remarques qui m'ont faites avancées. Merci à Florent pour toutes ces questions « embêtantes » mais qui m'ont permis d'aller beaucoup plus loin dans mes réflexions, et merci pour tes idées qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Merci aussi à Marina qui a fait partie intégrante de mon encadrement. Merci pour ton regard sans aucun jugement et pour toutes tes remarques pertinentes. Merci énormément pour les corrections de mon manuscrit, qui m'ont permis d'étayer mes réflexions et d'aller plus loin. Merci pour tous tes conseils.

Merci à Vincent Van Hinsberg, qui a permis que de nombreuses expérimentations soient réalisées dans son laboratoire et qui m'a fait part de ces idées et qui m'a énormément appris sur le partitionnement des éléments traces.

Si j'ai le plaisir d'écrire ces lignes aujourd'hui, c'est aussi grâce aux autres membres du jury qui ont évalué ce travail et qui, par leur remarques m'ont permis d'avoir un peu plus de recul sur cette étude : Piotr Tucholka, qui a bien voulu présider le jury et qui m'a fait part de ses judicieuses remarques, Christophe Emblanch dont les observations ont largement contribué à l'amélioration de ce manuscrit, Philippe Négrel pour ses conseils et ses remarques, et enfin Ross Stevenson qui a mis en avant des points importants et m'a posé des questions auxquelles je n'avais pas pensé.

Merci à M. Nicolas Duret pour tous les prélèvements mensuels. Tous les flacons sont arrivés bien vivant au laboratoire et les résultats obtenus ont permis d'en savoir plus sur la cyclicité des eaux de la source de l'Ours. Je tiens également à remercier M. Stéphane Cordonnier de la

région Auvergne de m'avoir permis de réaliser mes petites expériences sur le site de la source et de m'avoir renseigné sur l'histoire du site.

Enfin, merci à toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser les analyses utiles à ce projet. Merci à Bassam Ghaleb pour tous ces précieux conseils, pour cette oreille attentive qu'il a été et merci pour toutes ces datations, qui font qu'un papier va être publié très prochainement. Merci à JF Hélie, pour les analyses en carbone et oxygène. Merci pour sa pédagogie et sa confiance et merci d'avoir réalisé certaines analyses dans des configurations pas toujours idéales. Merci aussi à Agnieszka. Merci à Vincent et Anna ainsi qu'à Isabelle du laboratoire McGill.

Enfin, dans l'équipe hydro de l'UQAM, je tenais à remercier Sylvain et Denise qui ont été un support technique important et toujours disponibles pour m'aider.

De l'autre côté de l'Atlantique, un gros merci à Aurélie Noret, pour toutes les idées qu'elle m'a apportées pour les expérimentations, merci pour toutes ces analyses, toujours effectuées avec une efficacité qui la caractérise. Merci pour le soutien moral, mais ça j'en viens. Merci à Marc pour les idées et les analyses d'isotopes stables et merci pour ta gentillesse. Merci à Gaël pour la chromatographie et l'absorption atomique. Puis, pour la minéralogie des travertins, il y a eu Serge, Rémi et Valérie qui m'a beaucoup fait rire.

Enfin, venons-en aux remerciements personnels et pour toutes ces personnes qui m'ont permis de me sortir vivante de tous ces tracas.

Commençons là aussi par le Québec, un gros merci à mes colocataires que j'aime : Elie et Nico. Merci de m'avoir fait découvrir votre Pays, de m'avoir transmis un peu de votre culture, je me sens un peu québécoise à cet instant. Merci de tous ces moments qui m'ont remonté le moral ! Sans vous autre ça n'aurait pas été pareil. Tout ça grâce à Elie et sa réponse à mon annonce sur kijiji.

Merci aussi à tous les autres membres de la commune : Marianne, Daniel, merci pour tous ces lifts de votre gentillesse et je n'oublierai jamais cette journée de patins pendant laquelle vous m'avez littéralement entraîné. Merci à Steph, Rox, Michel, Vincent, Bambi, Rami, Liam, Marie-Ève, Martin, aux scouts etc. Puis, quand même, merci à Gab pour l'étiquetage des bouteilles et d'avoir été une oreille attentive.

Puis au Québec il y a eu les personnes de l'UQAM : les co-bureaux qui ont permis de passer de bons moments avec les petites sorties sous la pluie et toutes ces discussions scientifiques

intéressantes. Pis, y'a eu Marina, une petite maman à qui je souhaite tout le bonheur du monde. Et, Sophie merci de tes encouragements, et repose-toi un peu.

Et, le meilleur pour la fin, Marie. Ce fut un plaisir d'être avec toi sur le terrain (surtout l'été !), toutes ces discussions, ces fous rires qui ont fait du bien. Merci pour tes conseils et ton écoute !

En ce qui concerne les personnes à Orsay je vais commencer par ma petite Karine, ma marraine, qui fait le lien entre la France et le Québec. Ce fut un plaisir de passer ces trois ans avec toi, et on ne s'est même pas entretenu même à la fin ! Merci de ton soutien et de m'avoir écouté, supporté mes moments de doute ! Sans toi je ne serais pas ici. Et, c'est vrai qu'on peut compter sur toi. Puis, à Orsay cela n'aurait pas été aussi bien sans Aurélie, toujours de bonne humeur, toujours le sourire, toujours à l'écoute. Merci pour ton soutien dans les derniers moments, tu m'a beaucoup aidé. Merci aussi à Emilie, pour ta bonne humeur et ton soutien, à Gildas, Mél pour ces derniers moments que tu as passé à écouter ma présentation et aux autres doctorants du 504 et aussi à Célestine.

Un merci spécial à mon petit Ludo ! Merci pour ces pauses qui ont fait tant de bien, merci de m'avoir écouté et fait rire ! Heureusement que tu étais à Orsay. J'aurais bien voulu que tu viennes au Québec avec moi !

Enfin, merci aux amis, à ma petite Yas, NY, Boston et après Montréal c'était vraiment génial. J'espère qu'on se fera encore pleins de sorties ciné. Merci à Erika et Guillaume, merci d'être venu me voir à Montréal et j'espère qu'on se recroisera en hiver. Merci à Emilie R. et à Emilie B. qui m'a remonté le moral et m'a donné du courage pendant ce petit weekend. Merci aussi à Cam, même si on ne s'est pas beaucoup vu depuis que tu es dans tes montagnes. Merci aussi à Warda pour ce weekend à Munich et à une prochaine fois.

Pour finir, merci à la famille. Merci à maman que j'ai bêtement oublié le jour de ma soutenance ! Merci à elle pour son soutien de m'avoir supporté, d'avoir été là pour sécher mes larmes. Merci à ma petite sœur, qui m'a aussi supporté ou que j'ai supporté...

Merci à mes grands-parents et à mon parrain que j'aime. Merci Mathieu de m'avoir écouté, de m'avoir donné confiance en moi et d'avoir toujours été là quand j'en avais besoin.

J'ai probablement oublié des personnes, difficile de citer tout le monde. Mais merci aussi à ceux que je n'ai pas cités. Et merci à l'étudiant qui lira ce manuscrit.



## Sommaire

Introduction.....	5
I. Chapitre 1 :.....	21
I.1 Les travertins comme archive paléoenvironnementale .....	22
I.1.1 Qu'est-ce qu'un travertin ?.....	22
I.1.2 Intérêt d'étudier les travertins .....	25
I.2 Les outils utilisés lors de l'étude .....	27
I.2.1 Intérêts .....	27
I.2.2 Le système calco-carbonique .....	28
I.2.3 Le fractionnement isotopique.....	33
I.2.4 Apport du partitionnement des éléments traces.....	41
I.2.5 Calibration des outils : expérimentation en laboratoire .....	43
I.3 Biologie et facies .....	44
I.3.1 Rôle de la biologie.....	44
I.3.2 Lien avec le facies .....	45
I.4 Etude de cas et problématique.....	47
I.4.1 Introduction .....	49
I.4.2 Regional settings .....	50
I.4.3 Materials and methods .....	53
I.4.4 Results .....	55
I.4.5 Discussion .....	59
I.4.6 Conclusion.....	69
II. Chapitre 2: .....	71
II.1 Intentions .....	72
II.2 Processus contrôlant la précipitation des travertins.....	74
II.2.1 Facteurs faisant varier le dégazage.....	76
II.2.2 Facteurs faisant varier la précipitation .....	81



II.2.3	Isotopes.....	88
II.2.4	Validation des modèles .....	91
II.3	Effect of the fast degassing on carbonate precipitation: application for travertine isotopic-based climatic reconstructions.....	93
II.3.1	Introduction .....	94
II.3.2	Theoretical background.....	95
II.3.3	Materials and methods .....	98
II.3.4	Results .....	100
II.3.5	Discussion: Model for $^{13}\text{C}$ of CID during degassing .....	109
II.3.6	Conclusion.....	116
II.4	Comparaison des expériences de dégazage avec la Badoit .....	118
II.4.1	Matériels et méthodes.....	118
II.4.2	Système calco-carbonique.....	119
II.4.3	Le système isotopique .....	120
II.4.4	Conclusion pour le dégazage.....	122
II.5	Résultats des expériences de précipitation : contrôle en laboratoire des processus de précipitation .....	124
II.5.1	Principe expérimental.....	124
II.5.2	Facteurs faisant varier la précipitation : la vitesse de dégazage.....	126
II.5.3	Effet de la température .....	132
II.5.4	Effet de l'indice de saturation initial-Expérience sans dégazage.....	135
II.5.5	Evolution de la composition isotopique.....	137
II.6	Conclusion .....	144
III.	Chapitre 3 : .....	147
	.....	148
III.1	Contexte géographique .....	148
III.2	Contexte géologique .....	150
III.2.1	Histoire géologique du Massif Central.....	150

III.2.2	Description des faciès.....	153
III.3	Contexte hydrogéologique.....	155
III.3.1	Hydrogéologie profonde .....	155
III.3.2	Hydrogéologie sédimentaire .....	156
III.3.3	Hydrogéologie Volcanique.....	157
III.4	Contexte climatique et recharge .....	157
III.4.1	Contexte climatique régional .....	157
III.4.2	Signal d'entrée du système.....	159
III.5	Description du site .....	160
III.6	Pourquoi la source de l'Ours est un bon site ? .....	161
III.7	Travail de terrain .....	162
III.7.1	Stratégies d'échantillonnage .....	162
	.....	162
III.7.2	Evolution spatio-temporelle des écoulements .....	165
III.7.3	Difficultés rencontrées .....	165
III.8	Caractérisation spatio-temporelle des travertins précipitant à partir de la source de l'Ours. ....	166
III.8.1	Caractérisation des eaux de la source de l'Ours.....	167
III.8.2	Evolution temporelle et mélange avec les eaux de surface. ....	175
III.8.3	Evolution des conditions hydro-climatiques .....	180
III.8.4	Evolution spatio-temporelle des eaux de la source .....	182
III.8.5	Evolution spatio-temporelle de la composition des précipités .....	202
III.9	Conclusion .....	217
IV.	Chapitre 4 : .....	219
IV.1	Mécanismes de précipitation des travertins .....	220
IV.1.1	Rappel des questions en suspend .....	220
IV.1.2	Calcul des taux de précipitation .....	221

IV.1.3	Modélisation de la source de l'Ours.....	226
IV.1.4	Oxygène 18 .....	236
IV.1.5	Carbone 13 .....	241
IV.2	Application aux travertins fossiles .....	245
IV.2.1	Rappel des précédentes conclusions. ....	245
IV.2.2	Taux de précipitation et signature isotopique.....	246
IV.2.3	Evolution isotopique .....	247
IV.2.4	Calcul des pH .....	254
IV.3	Conclusion .....	257
V.	Conclusion générale .....	259
V.1	Conclusion de l'étude .....	260
V.2	Les perspectives.....	264
V.2.1	Les éléments traces.....	264
V.2.2	Impact de la biologie .....	266
V.2.3	« Clumped isotopes ». ....	267
VI.	Liste des figures .....	269
VII.	Liste des Tableaux.....	278
VIII.	Bibliographie .....	279
IX.	Annexes.....	301





## Introduction

Les précipitations (pluie et neige) ne sont pas réparties uniformément sur la planète. Il y a de très grandes disparités entre zones arides et zones humides et entre saisons sèches et saisons pluvieuses. Cette disparité induit, dans le monde, une répartition inégale de l'eau douce et, plus particulièrement, des eaux souterraines. La distribution planétaire de cette ressource est principalement contrôlée par la chaleur du soleil et par les circulations atmosphériques, en lien avec les précipitations. Au-delà des variations naturelles du cycle de l'eau, la quantité d'eau souterraine disponible va dépendre des actions de l'Homme sur celle-ci, comme les prélèvements pour l'usage agricole et domestique (pompage) mais également de l'occupation des sols (imperméabilisation, culture, etc.) qui va modifier l'infiltration et donc recharge de ces eaux souterraines.

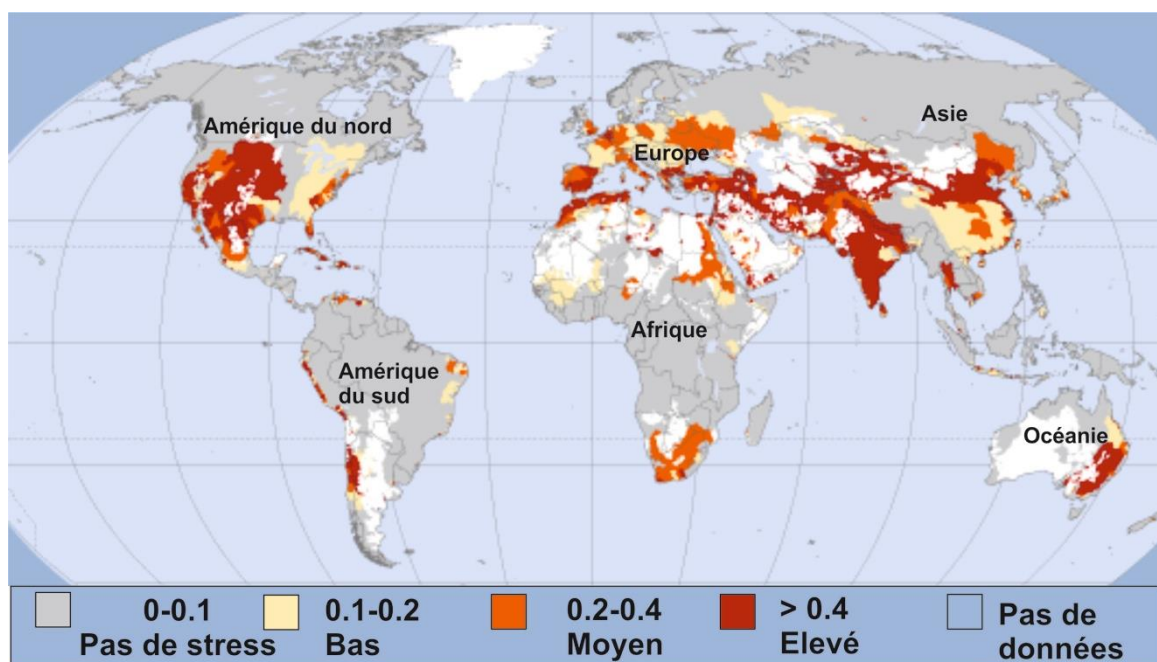


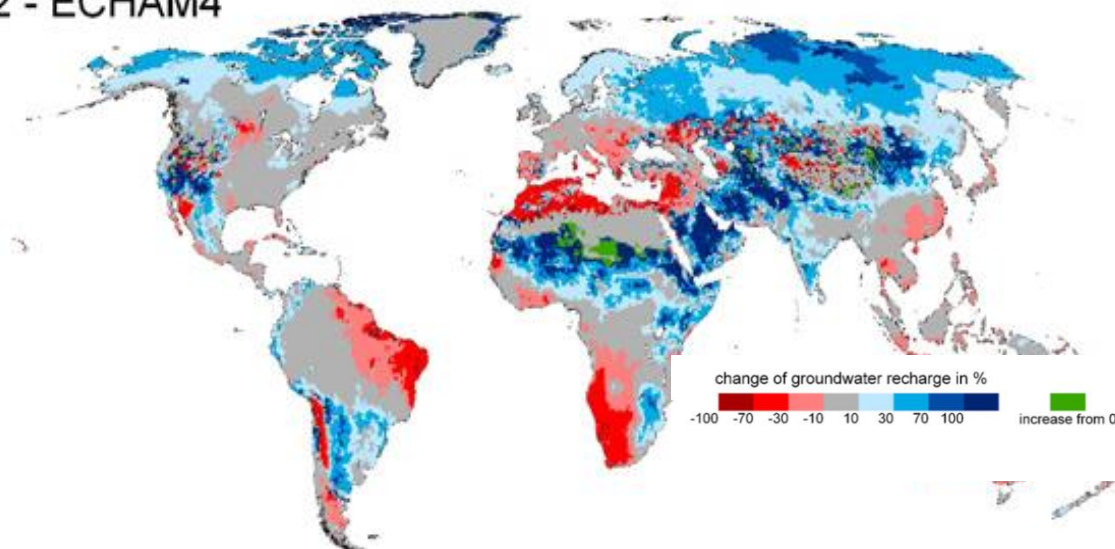
Figure 1 Carte mondiale représentant l'état de stress des eaux souterraines (*Le Monde-rapport ONU*).

Le cycle de l'eau est un maillon déterminant de la dynamique du climat et est donc très largement influencé et modifié par les fluctuations et les évolutions de celui-ci. Les changements climatiques observés ces dernières années (IPCC, 2013) modifient significativement la façon dont la ressource est distribuée, augmentant les disparités géographiques. Pour exemple, au Canada et en Russie (Figure 1), la recharge s'intensifie

(Allen et al., 2004) alors que sur le pourtour méditerranéen, elle diminue drastiquement (Van Dijck et al., 2006). En moyenne annuelle, les prévisions des changements environnementaux dus à l'évolution du climat d'ici 2050, indiquent une augmentation des précipitations en France de l'ordre de 10 à 15%. Dans le même temps, en zones semi-aride et aride, la sécheresse sera plus marquée, avec une réduction des pluies d'environ 10 à 15% en Afrique du Nord (de Marsily, 2008), ce que nous voyons sur les modèles tel que présenté en Figure 2. De ce fait, il est primordial de prévoir une gestion durable des eaux souterraines afin d'éviter les pénuries dans les régions les plus à risque.

Les phénomènes climatiques globaux tels que la NAO (*North Atlantic Oscillation*), caractérisé par son indice qui quantifie les fluctuations de pression entre l'anticyclone des Açores et la dépression d'Islande, contrôlent les variations climatiques locales, et donc la recharge des eaux souterraines (Cassou, 2004). Ainsi, en France, il a été observé des corrélations positives entre les indices de variation de rivières à faible débit et les indices de circulation globale type NAO (Giuntoli et al., 2013).

## B2 - ECHAM4



**Figure 2** Carte mondiale des variations de la recharge avec un scénario de changement climatique entre 2040 et 2071 (Döll, 2009)

Depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle, les paramètres climatiques (température, évapotranspiration potentielle, précipitations, etc.) et les variations de niveaux de nappes (niveau piézométrique) ont été enregistrés sur différents sites clés, plus ou moins en continu. Ces enregistrements

constituent une base de données importante pour quantifier l'impact des variations climatiques sur la recharge. Cependant, ces enregistrements se font généralement sur les sites anthropisés, *i.e.* sur lesquels sont réalisés des prélèvements importants, ce qui « camouffle » l'effet des variations climatiques locales directes et globales. De plus, sur certains sites clés pour lesquels les variations climatiques et la raréfaction de la ressource se font le plus ressentir, aucun enregistrement n'est disponible. Il est donc indispensable de trouver d'autres supports capables de rendre compte de ces variations de façon fiable, tels que des « enregistreurs » continentaux. Les signaux climatiques de ces enregistreurs pourront être décodés grâce à des outils géochimiques, comme cela a été fait avec les coraux ou les carottes marines pour les températures océaniques (Dunbar et al., 1994; Mix, 1987; Robinson et al., 2014).

Parmi ces « enregistreurs » continentaux, citons les tufs (Brasier et al., 2010), les spéléothèmes (Dreybrodt and Scholz, 2011), les sédiments lacustres (Leng and Marshall, 2004) ou encore les travertins (Gonfiantini et al., 1968). Toutefois, en l'état actuel des connaissances, la complexité des systèmes continentaux, extrêmement sensibles aux états et processus à l'échelle locale, rend difficile l'utilisation de ces enregistreurs paléoclimatiques pour reconstruire, de façon fine et fiable, les paramètres relatifs aux fluctuations du cycle hydrologique à l'échelle locale (de Marsily, 2008).

Pour pouvoir déterminer l'impact de ces variations climatiques sur la ressource en eau souterraine, il est nécessaire d'avoir des enregistreurs géographiquement bien répartis, faciles à échantillonner, se formant actuellement mais présents également pendant des périodes plus anciennes (Quaternaire). De plus, il faut que ces enregistreurs soient liés aux eaux souterraines et que leurs conditions de précipitation rendent compte des variations saisonnières de niveau de ces eaux souterraines. Enfin, la résolution de précipitation doit être importante afin de garantir des reconstitutions à échelle de temps saisonnière, seule représentative de l'évolution locale.

Les travertins qui précipitent à partir de sources carbo-gazeuses, riches en CO<sub>2</sub> et fortement minéralisées, ou travertins thermogènes (Pentecost, 2005), remplissent tous ces critères : (i) ils précipitent directement à partir des eaux souterraines, (ii) contrairement aux spéléothèmes, ils ont une résolution de précipitation importante et enfin, (iii) ils sont bien répartis à travers le monde (Epstein et al., 1953; Ford and Pedley, 1996; Lebatard et al., 2014; Liu et al., 2010; Sun and Liu, 2010; Waring et al., 1965). C'est pourquoi que nous les avons choisis comme objets de cette étude.



En revanche, les mécanismes de précipitation des travertins, et principalement les mécanismes d'enregistrement de la signature géochimique, ne sont pas encore bien compris car dépendants de nombreux paramètres tels que le dégazage, le taux de précipitation, le débit de la source, les facteurs biologiques ou encore les conditions climatiques (Jones and Renaut, 2010; Pedley et al., 1996; Pentecost, 2005).

Par conséquent, la problématique de ce travail est de déterminer si les travertins qui précipitent à partir de sources carbo-gazeuses permettent de caractériser la vulnérabilité des eaux souterraines face aux variations climatiques récentes -des cinquante dernières années- et de savoir si, au-delà de rendre compte des conditions climatiques locales, ces même travertins peuvent enregistrer des phénomènes climatiques globaux qui impactent directement les variations de recharge.

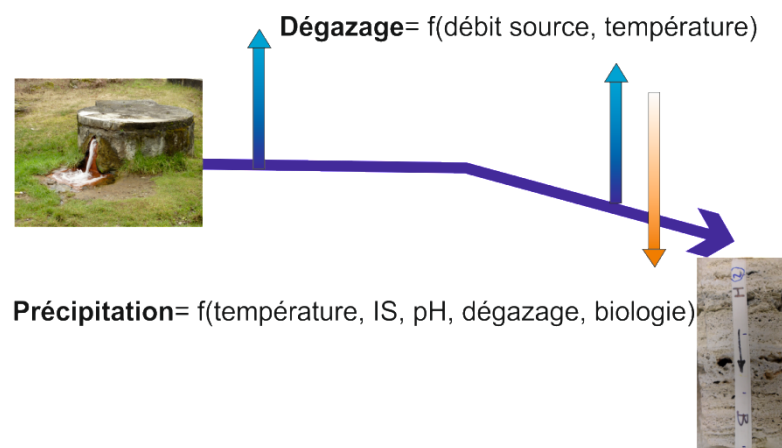


Figure 3 Schéma des processus dominants lors de la précipitation des travertins. Les deux processus principaux sont le dégazage et la précipitation. Le dégazage va être fonction du débit de la source et de la température. La précipitation est fonction du dégazage

Dans un premier temps, le choix du site d'étude est essentiel. Ce travail de thèse porte donc sur des travertins précipitant à partir d'une source dont les variations de débit reflètent les variations de la recharge, sans prélèvements importants pour la consommation. En effet, certains sites spécifiques, dont le site choisi localisé dans le Massif Central (source de l'Ours, France), ne subissent aucune action anthropique directe (pompage et occupation des sols) qui pourrait modifier la quantité d'eau disponible (Casanova et al., 2001; Rihs et al., 2000). Ceci nous permettra donc d'observer uniquement les impacts des variations climatiques sur les eaux souterraines, après déchiffrement des signaux fossiles des paramètres environnementaux.

De plus, ce travail est basé sur un site pour lequel l'ensemble des paramètres climatiques est disponible sur les cinquante dernières années afin de (i) valider nos données déterminées à partir de l'enregistrement chimique contenu au sein des travertins après établissement d'un système de référence actuel, et (ii) confirmer que ces données correspondent bien à un enregistrement climatique fiable. Pour finir, les travertins doivent précipiter actuellement, pour pouvoir définir un système de référence et avoir une résolution de précipitation importante afin de faire des reconstitutions fines. Ceci permettra d'identifier le poids de chacun des processus géochimiques en jeu et de les intégrer dans des reconstitutions paléoenvironnementales incluant le régime hydrique.

Pour répondre à cette problématique, nous nous attacherons à la caractérisation des processus conduisant à l'enregistrement chimique et isotopique des paramètres environnementaux au sein des travertins et à la détermination précise de la nature du lien entre les données isotopiques/chimiques au sein des travertins et les paramètres climatiques/hydrologiques locaux. Dans un premier temps, les processus de dégazage et de précipitation seront caractérisés avec des expérimentations en laboratoire (Chapitre II). Une étude de l'évolution spatio-temporelle actuelle des travertins de la source de l'Ours sera réalisée dans le chapitre III, et enfin, dans le quatrième chapitre, nous étudierons la caractérisation des processus cinétique et à l'équilibre de l'enregistrement géochimique pour les travertins de la source de l'Ours et lors d'expériences en laboratoire. En toute fin de ce chapitre IV, nous tenterons, d'appliquer ces approches à l'interprétation des signaux géochimiques enregistrés sur une séquence sédimentaire carottée.



## **I. Chapitre 1 :**

---

### **Contexte de l'étude et problématique**

## **I.1 Les travertins comme archive paléoenvironnementale**

### **I.1.1 Qu'est-ce qu'un travertin ?**

Il est difficile de donner une définition précise de ce qu'est un travertin. Il y a presque autant de définitions que d'auteurs ! Ces dépôts de sources sont des laboratoires naturels et chaque auteur définira les travertins en fonction de ses objectifs de recherche, que ce soit l'étude de la minéralogie des dépôts ou l'évaluation des facteurs physiques, chimiques et/ou biologiques qui contrôlent et concourent à la précipitation de ces carbonates (Andrews, 2006; Andrews and Brasier, 2005).

Il est tout de même possible de donner une première définition générale et générique : un travertin est un dépôt carbonaté continental qui précipite à partir d'une eau riche en  $\text{CO}_2$  (Weed, 1890). Le dégazage important de l'eau va entraîner une augmentation du pH, engendrant par là-même une augmentation de l'indice de saturation et pour finir, la précipitation de cristaux de calcite et/ou d'aragonite (Figure I-1). La précipitation de ces dépôts va donc dépendre de la composition chimique de la source et de son évolution le long de l'écoulement, du dégazage et des conditions climatiques (DePaolo, 2011).

Ainsi, ces dépôts reflètent, de par leur texture, les liens entre biologie, physique et chimie et les facteurs qui contrôlent leur formation. Certains de ces dépôts carbonatés sont confinés et précipitent sur de faibles surfaces alors que d'autres sont très épais et précipitent sur des surfaces étendues. Pour exemple, nous pouvons citer les travertins de Pamukkale, en Turquie, ou de Mammoth Hot Springs dans le Wyoming (Etats-Unis) qui sont mondialement connus et aujourd'hui protégés.

Une fois cette définition posée et qui correspond à de nombreux dépôts carbonatés tels que les tufs ou les spéléothèmes, il faut l'affiner en décrivant précisément les critères suivants : la composition isotopique et chimique de l'eau de la source, l'origine du  $\text{CO}_2$ , la température de l'eau, la morphologie et la texture du dépôt. Selon tous ces critères il est possible de distinguer des travertins thermogènes et des travertins météogènes (Tableau I-1).

Les sources à partir desquelles se forment les travertins thermogènes sont caractérisées par des  $\text{pCO}_2$  élevées (supérieures à celle du sol), des eaux relativement chaudes, une vitesse de dégazage importante, des taux de précipitation importants et un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{travertin}}$  compris entre -2 et +10‰ (Pentecost, 1995; Pentecost and Viles, 1994; Viles and Pentecost, 2007). Au contraire,

les sources qui produisent des travertins météogènes ont une faible concentration en carbone, un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{travertin}}$  compris entre -2 et -12‰ (zones tempérées) et précipitent à faible température.

Origine	Origine du $\text{CO}_2$	DIC (mmol/l)	$\text{pCO}_2$ (vol-%)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB‰) des travertins	pH	Faciès dominant
Météogène	Sol ou atmosphère	2-8	1-10	-12 à -2	7 à 8.1	Algues en buisson et laminées, bryophytes et phytoclasts
Thermogène	Manteau, magma, décarbonatation	12-50	20-70	-1 à +10	6 à 7	Bactéries et cyanobactéries en forme d'arbustes et laminés.

Tableau I-1 Différence de composition chimique et isotopique entre les travertins thermogènes et les travertins météogènes (Pentecost, 2005)

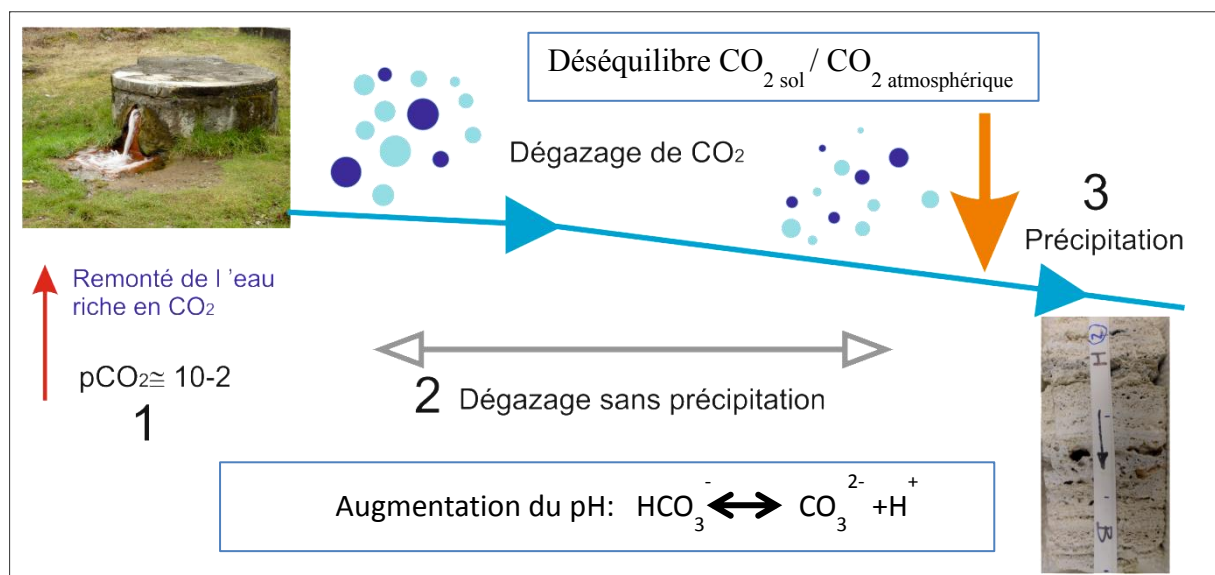


Figure I-1 Schéma simplifié de la précipitation des travertins. L'eau riche en  $\text{CO}_2$  émerge, un déséquilibre se crée ce qui entraîne un dégazage important, d'où une augmentation du pH. Une fois que la sursaturation vis-à-vis de la calcite est atteinte, les travertins précipitent. Les figures proviennent de la source de l'Ours (Auvergne, France)

La température de l'eau est aussi un critère important à prendre en compte. Les travertins thermogènes précipitent à partir de sources chaudes, alors que les météogènes se forment à

partir de sources à température ambiante. Selon Waring (1965), une source chaude peut être définie selon deux critères : (i) la température est supérieure à la moyenne des températures annuelles de l'air, ou (ii) la température est supérieure à 15°C ce qui implique que la source ne gèle pas en hiver dans les zones tempérées.

Une fois définis les différents critères qui permettent de déterminer que nous sommes bien en présence de travertins thermogènes ou météogènes, il faut comprendre les différents mécanismes et le détail des processus qui vont contrôler la précipitation. En effet, la compréhension de ces processus permettra de mesurer la capacité des travertins à enregistrer de façon fiable et précise les variations d'environnements, et donc d'évaluer leur potentiel en tant qu'outils pour les reconstitutions paléoenvironnementales. Ces processus sont à la fois (i) les paramètres intrinsèques de l'eau originelle que sont son débit, sa vitesse de dégazage et sa composition hydrogéochemique, (ii) les facteurs environnementaux que sont les paramètres climatologiques ou la morphologie de la zone d'écoulement de l'eau, et enfin (iii) les paramètres biologiques qui peuvent influencer le taux de précipitation (micromilieus sursaturés, diatomées, bactéries etc.). Ces processus sont succinctement rappelés ci-dessous et seront détaillés dans les chapitres suivants :

1. La vitesse de dégazage (Dreybrodt et al., 1992a). Plus la vitesse de dégazage va être importante, plus la sursaturation vis-à-vis de la calcite ou de l'aragonite va être atteinte rapidement et donc la précipitation des travertins va se produire rapidement. Le taux de dégazage du  $\text{CO}_2$  est contrôlé principalement par la  $\text{pCO}_2$  au moment de l'émergence (cf. Jones and Renault 2010), mais aussi par la hauteur d'eau (Dreybrodt and Scholz, 2011; Hansen et al., 2013), l'agitation, la turbulence et les effets de pression.
2. Les conditions climatiques telles que les températures locales et les précipitations (Amokrane Y., 2011; Brasier et al., 2010). Les réactions de précipitation sont thermodépendantes avec un lien direct entre augmentation des températures et augmentation des taux de précipitation. En revanche, la pluie peut diluer les eaux de source, faire chuter l'indice de saturation de la calcite, et donc empêcher ou ralentir la précipitation (Liu et al., 2010; Sun and Liu, 2010).
3. La composition de l'eau : certains inhibiteurs vont faire que les travertins ne précipiteront pas dès l'émergence de la source (Zuddas and Mucci, 1994), et dans certains cas la précipitation des travertins peut être accélérée par l'effet d'ions communs et notamment  $\text{SO}_4^{2-}$  en présence de gypse dans l'aquifère (Andreo et al., 1999; Pentecost, 1995). De plus, la quantité d'ions en solution va avoir un impact sur la

précipitation (Zuddas and Mucci, 1998). Enfin, la composition de l'eau va conditionner la signature chimique et isotopique retrouvée dans les travertins.

4. Le débit de la source et la topographie du site qui conditionne les écoulements (Anzalone et al., 2007; Pentecost, 2005). Selon Zaihua et al. (1995) l'hydrodynamique d'une source va avoir une influence sur la précipitation de la calcite : plus le débit sera important et plus le taux de précipitation sera faible. L'effet de la turbulence n'a jamais été décrit.
5. L'activité biologique (Andrews and Riding, 2001; Fouke et al., 2003) : des organismes tels que les plantes, les algues, les champignons, les bactéries et autres se retrouvent dans les systèmes de sources minérales et influencent la précipitation en la favorisant. Cependant, il n'a pas été déterminé s'il y avait un impact sur la signature isotopique (cf. partie 2.6).

Malgré le détail des processus présentés ici, les mécanismes de précipitation ainsi que leurs impacts, aussi bien sur la précipitation des travertins eux-mêmes que sur les paramètres environnementaux enregistrés dans ces travertins, sont encore mal maîtrisés et varient en fonction du site et de la région étudiée (climat, morphologie, tectonique etc. ; (Viles and Pentecost, 2007).

### **I.1.2 Intérêt d'étudier les travertins**

Les travertins ont été étudiés depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle (Weed, 1890) mais ce n'est qu'à la fin des années 1980 qu'il a été montré qu'ils peuvent être de bons enregistreurs paléoclimatiques, sous réserve des hypothèses de précipitation à l'équilibre et de composition isotopique de l'eau constante (Chafetz and Folk, 1984; Goff and Shevenell, 1987; Jones and Renaut, 2010; Pentecost, 2005). Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier les travertins thermogènes car ils ont une plus grande résolution de précipitation (Minissale et al., 2002), avec des taux de précipitation variant de 1 à 1000 mm/an (Pentecost, 2005) ce qui permet, pour les taux de précipitation les plus élevés, de faire des reconstitutions à pas de temps saisonniers.

Deux études, réalisées en Chine par Liu et al. (2010) et par Sun and Liu (2010), démontrent que les lamines au sein des travertins sont saisonnières et reflètent les changements



climatiques. Souvent ces lamines alternent entre des faciès micritiques, denses et noirs en été et des faciès plus poreux en hiver (Andrews and Brasier, 2005; Benjelloun, 2012) (Figure I-2).



**Figure I-2** Détail au microscope de travertins qui précipitent à partir d’anciens aqueducs romains, dans le Sud de la France (Benjelloun, 2012).

Après étude précise des processus d’enregistrement des paramètres environnementaux, la répartition régulière des travertins thermogènes dans le monde pourrait permettre de réaliser des comparaisons et des reconstitutions hydroclimatiques aux échelles régionale et mondiale, et de comprendre les impacts des phénomènes plus globaux tels que la NAO sur l’hémisphère Nord. Ceci permettrait alors de décrire les différentes influences climatiques, car chaque région réagit de manière différente aux phénomènes climatiques globaux. Les travertins d’une région ne pouvant pas décrire le climat sur tout un continent, il faut donc étudier un réseau important de ces enregistreurs pour faire des reconstitutions globales.

Une fois la définition précise des travertins donnée, il est nécessaire de se poser les questions suivantes, à savoir:

- 1) Quelle est l’évolution temporelle de la source à partir de laquelle ces travertins précipitent ?
- 2) Comment évolue le milieu de dépôt et quel est son impact sur la précipitation?
- 3) Comment décrire les mécanismes de précipitation des travertins : quels paramètres, quels processus, quels outils ?

## I.2 Les outils utilisés lors de l'étude

### I.2.1 Intérêts

Pour répondre aux questions précédemment posées de compréhension des mécanismes de précipitation et d'enregistrements environnementaux, il apparaît nécessaire de mettre en place une étude « multi-outils ».

Au moment de leur précipitation, les travertins enregistrent la composition chimique et isotopique de l'eau à partir de laquelle ils précipitent, respectivement aux facteurs de partitionnement et de fractionnement près (Andrews, 2006; Friedman, 1970; Gonfiantini et al., 1968), ceux-ci étant thermo-dépendants (Craig, 1953; Epstein et al., 1953; Friedman and O'Neil, 1977). Le « décodage » des conditions climatiques au moment de la précipitation des travertins va donc se faire grâce aux outils isotopiques et chimiques que sont le système calco-carbonique (échange des espèces de carbone inorganique dissous<sup>1</sup> et du  $\text{Ca}^{2+}$ ), le carbone 13, l'oxygène 18, et en complément, les éléments traces (éléments de Terres Rares, Co, Ba, Sr, Mn, Mg Be). En effet, le carbone 13 va nous permettre d'obtenir une information sur les processus de dégazage grâce au fractionnement isotopique entre les espèces de carbone inorganique dissous (CID) et le  $\text{CO}_2$  qui dégaze (Mook et al., 1974; Zhang et al., 1995). Ce fractionnement va donc avoir un effet sur la signature isotopique du carbone inorganique dissous et donc sur celle de chacune des trois espèces de carbone en solution (Peyraube, 2011). La signature de ces trois espèces va également dépendre du pH qui régit leurs concentrations respectives (Johnson, 1982; Schulz et al., 2006; Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). Etudier les mécanismes de dégazage permet donc d'avoir une information sur le système calco-carbonique et son évolution, ainsi que sur le fractionnement entre les espèces de CID en solution qui vont fractionner à chaque molécule de  $\text{CO}_2$  perdue vers l'atmosphère (Figure I-3).

Les données obtenues vont, en parallèle, nous permettre de comprendre l'évolution de l'oxygène 18 de la molécule d'eau, dont le fractionnement avec les espèces de CID portant l'oxygène 18 (Figure I-3) dépend également du pH (Zeebe, 2007), des conditions de température et du taux de précipitation (Dietzel et al., 2009; Gabitov et al., 2012; Sun et al., 2014a; Tang et al., 2008). Cette étape de l'étude est donc essentielle puisque la compréhension de l'évolution du  $\delta^{18}\text{O}$  de la molécule d'eau va conduire à l'application des

---

<sup>1</sup> Noté CID dans le corps du manuscrit

équations de paléo-températures, permettant la détermination de la température au moment de la précipitation.

Cependant, toutes ces réactions peuvent être (parfois) contrôlées par des processus cinétiques (cf. partie 2.3.2), processus qui ne sont pas pris en compte par les réactions décrites plus haut et qui ne considèrent que des réactions à l'équilibre. Le partitionnement des éléments traces semble être alors un bon outil pour contraindre ces processus cinétiques.

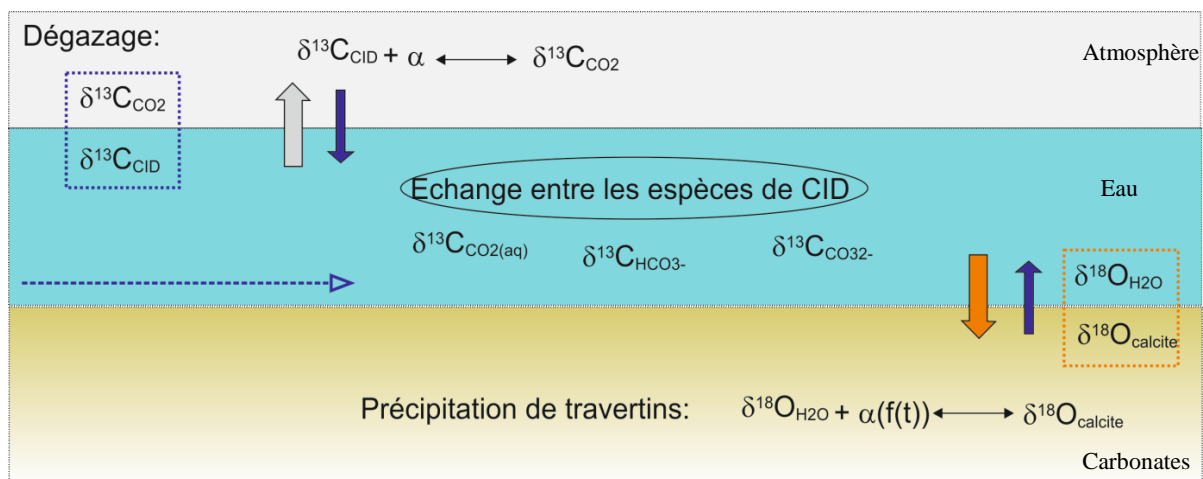


Figure I-3 Schéma des fractionnements isotopiques se produisant au moment de la précipitation des travertins. En brun, la calcite, en bleu l'eau et en gris l'atmosphère.

## I.2.2 Le système calco-carbonique

### I.2.2.1 Le dégazage

L'étude du système calco-carbonique est primordiale pour comprendre les différents mécanismes de précipitation et par la suite l'enregistrement de la signature géochimique.

Au moment de l'émergence de la source, ou plus tôt en fonction de la vitesse des eaux (Rihs et al., 2000), il se crée un déséquilibre entre le  $\text{CO}_2$  atmosphérique et le  $\text{CO}_2$  de l'eau lorsque les travertins précipitent. Pour atteindre l'équilibre entre la  $p\text{CO}_2$  de l'eau et la  $p\text{CO}_2$  atmosphérique (que les deux  $p\text{CO}_2$  tendent vers la même valeur), il faut qu'il y ait un dégazage important de  $\text{CO}_2$  gazeux. Ce  $\text{CO}_2$  gazeux va s'échapper de la solution par des processus diffusifs (Zeebe, 2011; Zhang et al., 1995). Le dégazage entraîne une augmentation du pH en raison de la consommation d'ion  $\text{H}^+$  lors de la réaction I.1 dans le sens a et b.

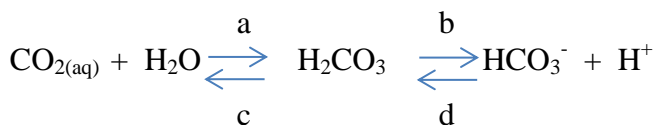
Les proportions des trois espèces sont fonction du pH des eaux et des conditions de relation du système vis-à-vis de la phase gazeuse :

- en système ouvert, les échanges de matière et d'énergie sont possibles entre le système et la phase gazeuse. Celle-ci est considérée comme un réservoir infini et l'interaction est perpétuelle entre les phases gazeuse, liquide et solide.
- en système fermé, les échanges de matière et d'énergie sont limités entre le système et la phase gazeuse. L'interaction est réalisée dans un premier temps entre les phases gazeuse et liquide puis entre les phases liquide et solide. Dans ces conditions, la quantité de CID est fixe et l'augmentation de la proportion d'une des formes se fait au détriment quantitatif des autres formes.

Les deux réactions importantes pour les échanges isotopiques sont l'hydratation (Equation I-1) et l'hydroxylation (Equation I-2), cette dernière n'étant présente qu'à pH > 8 (Hendy and Wilson, 1968)

Hydratation:

Equation I-1



Hydroxylation:

Equation I-2



Pour chaque proton  $\text{H}^+$  consommé (d puis c), il y a production d'une molécule d'eau. L'augmentation du pH va entraîner un changement de l'espèce majoritaire en solution (Figure I-4) et donc la production de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Cette évolution conduit à l'augmentation de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite<sup>2</sup>, *SI (ou IS)*, qui est égal au log de  $\Omega$  (Equation I-3):

Equation I-3

$$SI = \log(\Omega)$$

Avec  $\Omega$  tel que l'équation I-4 :

---

<sup>2</sup> Dans ce manuscrit lorsqu'il sera indiqué IS, cela signifiera qu'il s'agit de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite.

$$\Omega = \frac{\text{les activités mesurées}}{\text{les activités à l'équilibre}} = \frac{IAP}{K} \text{ où } K = \frac{[A]^a \times [B]^b}{[C]^c \times [D]^d} \quad \text{Equation I-4}$$

où l'IAP (*ionic activity product*) est le produit des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution et K est la constante d'équilibre qui est égal au produit des réactifs sur le produit des produits de la réaction.

### I.2.2.2 La précipitation

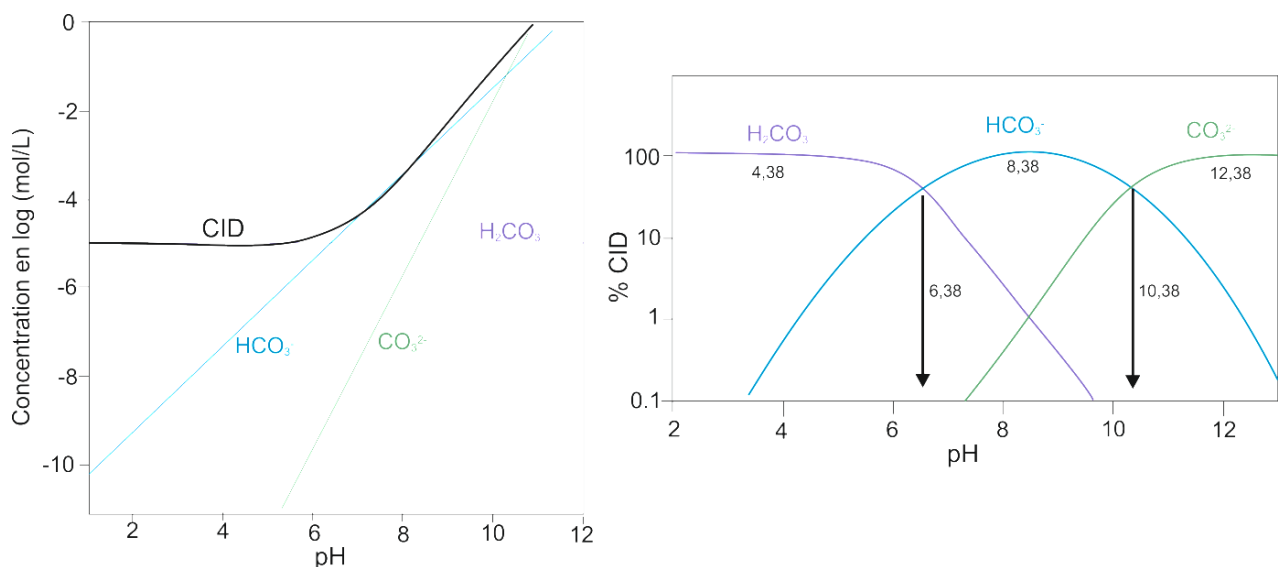
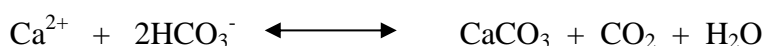


Figure I-4 Equilibre calco-carbonique (diagramme de Sillen). Evolution des trois espèces de carbone inorganique dissous en fonction du pH, à gauche en système ouvert, à droite en système fermé.

Après avoir atteint un indice de saturation suffisamment important, l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  va donc se combiner au  $\text{Ca}^{2+}$  pour former de la calcite. Puisque  $\text{HCO}_3^-$  est majoritaire pour les pH des eaux naturelles et que la réaction :  $\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$  est quasi instantanée (Zeebe, 1999), nous considérons que  $\text{HCO}_3^-$  réagit avec  $\text{Ca}^{2+}$  pour donner de la calcite selon la réaction suivante (Equation I-5) :

Equation I-5



Pour chaque mole de calcite qui précipite, une mole de  $\text{CO}_2$  est produite. Le taux de précipitation de la calcite va donc être contrôlé par la conversion de  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_2$ .

Chaque réaction présentée ici est liée à un taux de réaction spécifique décrit notamment dans les études de Dulinski and Rozanski (1990) et Arakaki and Mucci (1995). Ces réactions sont thermodépendantes et ont des vitesses différentes, ce qui peut entraîner des effets cinétiques.

La compréhension des mécanismes de précipitation passe par la définition du taux de précipitation (R). Il est souvent défini selon l'Equation I-6 reliant le taux de saturation  $\Omega$  et la constante de réaction, k, le facteur n quant à lui représentant l'ordre de la réaction.

Equation I-6

$$R = k * [\Omega - 1]^n$$

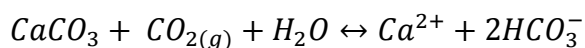
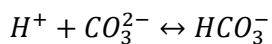
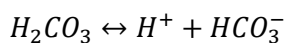
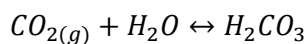
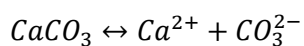
Il peut aussi être exprimé en fonction des différents constantes de réaction  $k_i$  (Plummer et al., 1978):

Equation I-7

$$R = k_1(H^+) + k_2(H_2CO_3) + k_3 - k_4(Ca^{2+})(HCO_3^-)$$

Les parenthèses correspondent aux activités des différents ions. Le terme négatif de cette équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** détermine la précipitation et le terme positif a dissolution.

Les quatre réactions présentées dans cette équation sont :



Equation I-8

Parallèlement, le taux de précipitation, et notamment les constantes de réaction k, vont dépendre de la composition de la solution (Zuddas and Mucci, 1998). En effet, selon Gebrehiwet et al. (2012), le rapport des activités de  $CO_3^{2-}$  sur  $Ca^{2+}$  va contrôler le taux de précipitation. Si ce rapport est trop important ou trop faible, c'est-à-dire si l'un de ces ions a une concentration beaucoup plus importante que l'autre, la précipitation en est ralentie, le manque d'un des ions étant un des facteurs limitants.

La précipitation de calcite inclut aussi un transport de masse par diffusion moléculaire de la solution au solide. En effet, la concentration mesurée dans la solution est différente de celle mesurée à la surface du solide. Dreybrodt et coauteurs (1992) ont développé un modèle dans lequel le taux de précipitation peut être prédit si la concentration de la solution est connue. Ce modèle prend en compte les processus de surface, la conversion de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en «  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  » et le transport de masse par diffusion. Pour cela, il faut considérer une couche de diffusion dans laquelle les réactions se produisent. Cette couche de diffusion sépare le solide de la solution turbulente et, au niveau de cette couche, le transport se fait par diffusion moléculaire. Plus la couche de diffusion est importante, plus le taux de précipitation est faible. Il est donc impératif de connaître l'épaisseur de cette couche limite,  $\varepsilon$ , qui va dépendre du débit et de la viscosité de la solution (Dreybrodt et al., 1997) ce qui est décrit par l'Equation I-9

**Equation I-9**

$$R = D_m \times (Ca_t - Ca_{eq})/\varepsilon$$

Avec R, le taux de précipitation ;  $D_m$ , le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans l'eau ;  $Ca_t$ , l'évolution de l'activité du calcium en fonction du temps, et  $Ca_{eq}$ , la concentration de calcium à l'équilibre.

Dans la plupart des cas, la précipitation n'est pas initiée dès la saturation de la solution atteinte. La formation initiale d'un nucléus solide par précipitation dans une solution saturée est un processus complexe. L'énergie nécessaire à l'activation de la nucléation étant reliée à une énergie libre spécifique, l'énergie à la surface de certaines particules peut constituer une barrière à la nucléation (Morel and Herring, 1993). Expérimentalement, la cinétique d'une précipitation homogène est souvent difficile à reproduire à cause du manque de nucleus pouvant induire la précipitation. C'est pour cette raison que les eaux doivent être super-saturées ; dans le cas inverse, il est alors nécessaire introduire des nucléus.

Le débit de la source va aussi agir sur la précipitation des travertins. Dans les équations définissant le taux de précipitation, est souvent ajouté un paramètre de forme (débit, hauteur d'eau, largeur de l'écoulement etc.).

### I.2.3 Le fractionnement isotopique

Depuis plus des dizaines d'années, les fractionnements isotopiques du carbone 13 et de l'oxygène 18 ont été utilisés pour les reconstitutions paléoenvironnementales, notamment dans des carbonates marins, les carottes de glace et les carbonates continentaux (Coplen, 2007; Dansgaard et al., 1993; Epstein and Mayeda, 1953; Tarutani et al., 1969). Avec ces derniers, il est plus difficile de faire des reconstitutions paléoenvironnementales en raison (i) du manque d'informations sur la signature isotopique de l'eau à partir de laquelle ces carbonates ont précipité, et (ii) d'un équilibre isotopique très rarement atteint du fait de la rapidité de la précipitation, le fractionnement isotopique étant cinétique (Udowski et al., 1978).

Le fractionnement isotopique entre deux phases chimiques est basé sur les différences physiques que sont les énergies de liaison entre les molécules lourdes et les molécules légères. Les concentrations sont définies par l'enrichissement relatif en isotope lourd d'une espèce par rapport à celui d'un standard international (Equation I-10 et Equation I-11),

Equation I-10

$$\delta^{13}C(\text{‰}) = \left[ \frac{(^{13}C)/(^{12}C)_{\text{sample}}}{(^{13}C)/(^{12}C)_{\text{standard}}} \right] \times 1000 \quad \text{avec } (^{13}C/^{12}C)_{\text{standard}} = 0.011237 \text{ (VPDB)}$$

Equation I-11

$$\delta^{18}O(\text{‰}) = \left[ \frac{(^{18}O)/(^{16}O)_{\text{sample}}}{(^{18}O)/(^{16}O)_{\text{standard}}} \right] \times 1000$$

$$\text{avec } (^{18}O/^{16}O)_{\text{standard}} = 0.002005 \text{ (VSMOW)}$$

Le fractionnement isotopique entre deux phases est exprimé suivant l'équation I-12 :

Equation I-12

$$\alpha_{x/y} = \frac{R_B}{R_A}$$

où R est le ratio lourd sur léger dans les phases x et y.

Par exemple pour le fractionnement entre l'oxygène 18 de l'eau et du CO<sub>2</sub>

$$^{18}\alpha_{H_2O-CO_2} = \frac{\frac{^{18}O}{^{16}O}_{H_2O}}{\frac{^{18}O}{^{16}O}_{CO_2}}$$



Parce que  $\alpha$  est très proche de 1, il est possible de définir un facteur d'enrichissement ou d'appauvrissement égal à :

**Equation I-13**

$$\varepsilon_{x/y} = \alpha_{x/y} - 1 = \frac{R_B}{R_A} - 1$$

**Equation I-14**

$$\varepsilon_{x/y} = 100 * (\alpha_{x/y} - 1) = 10^3 \ln \alpha_{x/y}$$

Dans le cas d'un fractionnement à l'équilibre, les temps d'échanges isotopiques sont suffisamment longs pour que les échanges entre les produits et les réactifs soient compensés. Si l'un des produits ou des réactifs est rapidement retiré (respectivement ajouté) au système, l'équilibre n'est pas atteint : les réactions sont alors cinétiques.

#### I.2.3.1 Utilisation des isotopes stables de la molécule comme traceurs de source

Dans cette étude, les isotopes de la molécule d'eau vont être utilisés pour déterminer à la fois la variabilité (ou la stabilité) de la source et l'origine de ses eaux.

Lors de la formation des gouttes de pluie par saturation en humidité, la vapeur d'eau se condense en pluie ou neige pour maintenir l'équilibre thermodynamique (Rozanski et al., 1993). En atmosphère saturée, le fractionnement à l'équilibre dans le nuage, entre vapeur et phases condensées, enrichit préférentiellement la pluie (ou la neige) en isotopes lourds. La phase vapeur évolue donc vers des termes de plus en plus appauvris en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ , conformément à une distillation de Rayleigh présentée dans l'équation I-15 (Clark and Fritz, 1997b) :

**Equation I-15**

$$R = R_0 * f(1 - \alpha)$$

Avec  $R$ , la composition isotopique de la vapeur d'eau résiduelle ;  $R_0$ , la composition isotopique initiale de la vapeur d'eau ;  $f$ , la fraction de vapeur résiduelle, et  $\alpha$ , le facteur de fractionnement vapeur d'eau-pluie à l'équilibre.

Une relation linéaire entre les rapports isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène est donc induite par la thermodépendance de chacun des fractionnements isotopiques à l'équilibre. Cette relation a été établie par Friedman (1953) puis par Craig (1961) à partir des données

isotopiques collectées sur des stations réparties à travers le monde, et définit une Droite Météorique Mondiale (DMM ou Global Meteoric Water Line) qui a pour équation :

Equation I-16

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$$

Droite de régression empirique définie à partir de données mesurées sur l'ensemble du globe et correspondant donc à un nuage de points, cette droite des eaux météoriques mondiale est entachée d'incertitudes associées à l'utilisation de cette droite à l'échelle régionale ou locale, en fonction de différents paramètres.

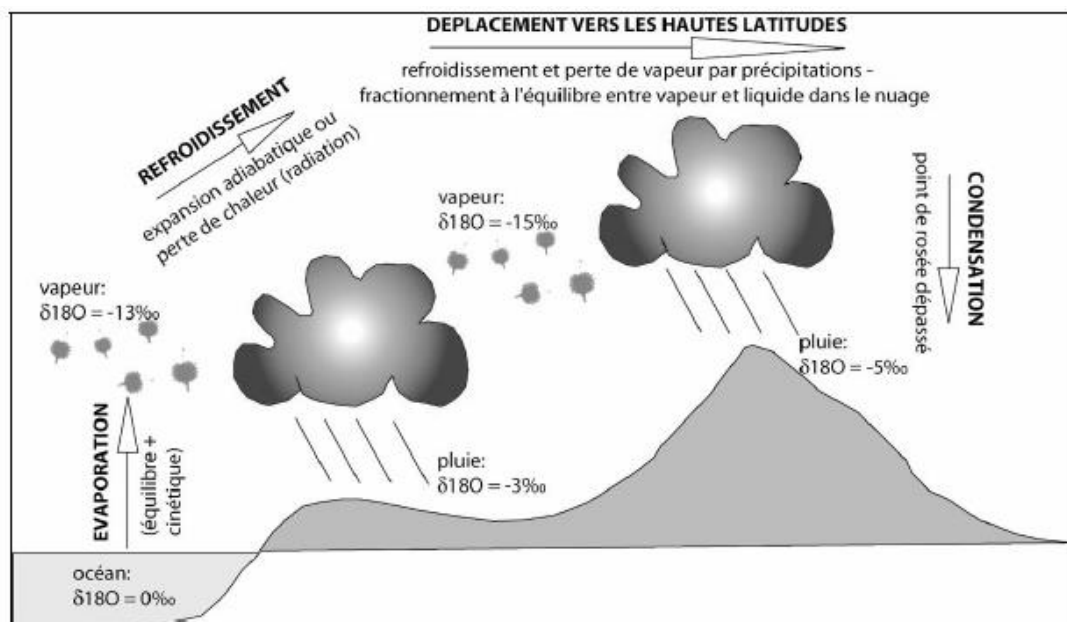


Figure I-5 Processus d'évaporation -transport- condensation des masses nuageuses et rapports isotopiques (d'après Gal, 2005)

Ainsi, Rozanski et al. (1982) ont montré que la droite météorique calculée pour l'ensemble des stations continentales européennes du réseau mondial GNIP (*Global Network for Isotopes in Precipitation*) géré par la WMO et l'IAEA (*World Meteorological Organization/ International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria*) présente des valeurs de pente ( $6 < a < 7,6$ ) et d'excès en deutérium ( $-6,3 < d < 6,5$ ) reflétant l'influence de l'évaporation des gouttes. L'effet d'altitude peut favoriser ces processus évaporatoires. Les précipitations qui interviennent sur le versant ouest d'un relief entraînent une diminution de la quantité d'eau liquide contenue dans le nuage et une augmentation de la température de l'air (la condensation étant une réaction exothermique). En conséquence, la température du nuage côté

est sera plus élevée que celle de ce nuage à la même altitude côté ouest. Le gradient de température sera par conséquent plus élevé côté est (Figure I-5). La position de la station météorologique est donc un facteur déterminant dans l'acquisition de la composition isotopique de la pluie.

L'évaporation provoque un enrichissement en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  de l'eau en phase liquide car les atomes les plus légers,  $^{16}\text{O}$  et  $^1\text{H}$ , restent préférentiellement dans la phase vapeur. La composition isotopique de l'eau résiduelle se situe alors sur une droite de pente inférieure à 8 (Clark et Fritz, 1997). L'effet de l'évaporation des gouttes dépend des saisons, son impact étant différent entre l'été et l'hiver (Celle, 2000; Gonfiantini, 1998).

### I.2.3.2 Fractionnement de l'Oxygène 18

Un certain nombre d'équations « à l'équilibre » reliant le fractionnement isotopique de l'oxygène 18 entre la calcite et l'eau et la température (T) au moment de la formation de la calcite ont été définies expérimentalement ou *in-situ* ces dernières années. Les plus communément utilisées sont celles définies par Friedman et O'Neil (1977) et O'Neil et al. (1969b) (Equation I-10) ou encore par Kim and O'Neil (1997) (Equation I-18. Chaque équation est définie différemment et a des coefficients différents.

Equation I-17

$$10^3 \ln \alpha_{c-w} = 2.78 \times 10^6 / T^2 - 2.89$$

Equation I-18

$$10^3 \ln \alpha_{c-w} = 18.03 \times 10^3 / T - 32.42$$

Equation I-19

$$10^3 \ln \alpha_{c-w} = 17.4 \times 10^3 / T - 28.6$$

L'équation de Kim et O'Neil (1997), (Equation I-18) a été remise en cause de nombreuses fois à cause de l'indice de saturation élevé qui entraîne un taux de précipitation trop important pour que la précipitation soit à l'équilibre (Sun et al., 2014b). En 2007, Coplen (Equation I-19) reprend les études effectuées précédemment et détermine empiriquement un facteur de fractionnement calcite-eau à basse température sur des spéléothèmes du Nevada qui précipitent à l'équilibre. La différence entre ces équations sera discutée dans les chapitres suivants.

### I.2.3.3 Fractionnement du carbone 13

De même que pour l'oxygène 18, de nombreux facteurs de fractionnement ont été déterminés expérimentalement (Tableau I-2) mais avec là aussi, des divergences dans les valeurs probablement dues à des différences expérimentales (Myrtilinen et al., 2012).

Facteur d'enrichissement	Auteurs	Température	Equations
$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO2aq}-\text{CO2g}}$	Thode et al. 1965	0-100	$10^3 \ln \alpha = -0.2308 \times 10^3 / T + 0.071$
	Vogel et al. 1970	0-60	$10^3 \ln \alpha = -0.3728 \times 10^3 / T + 0.1868$
	Zhang et al. 1995	5-25	$10^3 \ln \alpha = -0.4147 \times 10^3 / T + 0.201$
$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{HCO3-}-\text{CO2g}}$	Emrich et al. 1970	20-60	$10^3 \ln \alpha = 9.341 \times 10^3 / T - 23.53$
	Malinin et al. 1967	23-286	$10^3 \ln \alpha = 9.8724 \times 10^3 / T - 23.62$
	Mook et al. 1974	0-126	$10^3 \ln \alpha = 9.552 \times 10^3 / T - 24.1$
	Szaran 1997	7-70	$10^3 \ln \alpha = 9.1301 \times 10^3 / T - 22.722$
	Zhang et al. 1995	5-25	$10^3 \ln \alpha = 9.36 \times 10^3 / T - 23.5$
$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO32-}-\text{CO2g}}$	Deines et al. 1974		$10^3 \ln \alpha = 0.87 \times 10^6 / T^2 - 3.4$
	Halas et al. 1997	0-80	$10^3 \ln \alpha = -0.0802 \times 10^3 / T - 2.9484$
	Zhang et al. 1995	5-25	$10^3 \ln \alpha = 4.12 \times 10^3 / T - 7.83$

Tableau I-2 Revue des différents facteurs d'enrichissement des espèces de carbone avec le  $\text{CO}_2$  définis ces dernières années aussi bien expérimentalement que numériquement.

Tous ces facteurs de fractionnement ont été obtenus en faisant varier le pH de la solution, et en prenant des pH pour lesquels chacune des espèces de CID est majoritaire. Pour un  $\delta^{13}\text{C}$  du CID stable, la composition isotopique de chaque espèce va dépendre du pH et donc de la concentration relative de ces dernières en solution.

Dans le cas de source carbo-gazeuses, le fractionnement va donc se produire entre les trois espèces de carbone au sein de la solution, mais également avec le carbone gazeux. Ceci va provoquer l'évolution du  $\delta^{13}\text{C}$  du CID qui va augmenter le long de la ligne d'écoulement suivant une distillation de Rayleigh (Udowski et al., 1978). La distillation de Rayleigh peut

être définie comme une fonction exponentielle qui décrit le partitionnement progressif des isotopes lourds par rapport aux isotopes légers dans les réservoirs quand ces derniers diminuent en concentration (Clark and Fritz, 1997a), avec un prérequis indispensable : pour utiliser cette distillation, il faut au moins qu'un des deux réservoirs soit en système fermé (Scott et al., 2004).

En ce qui concerne  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , le fractionnement est positif, c'est-à-dire que ces deux espèces carbonées en solution vont avoir tendance à s'enrichir lorsqu'elles fractionnent avec le  $\text{CO}_2$  gazeux, mais aussi avec le  $\text{CO}_2$  aqueux. En revanche, au fur et à mesure que le  $\text{CO}_2$  aqueux fractionne au moment de la formation du  $\text{CO}_2$  gazeux, ce dernier va avoir tendance à s'appauvrir car le  $\text{CO}_2$  gazeux va être plus enrichi (Figure I-6).

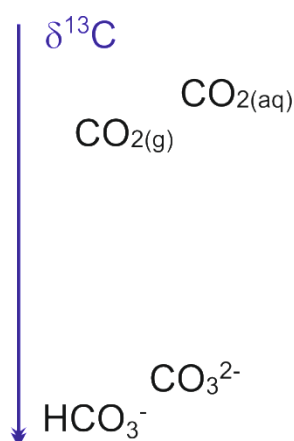


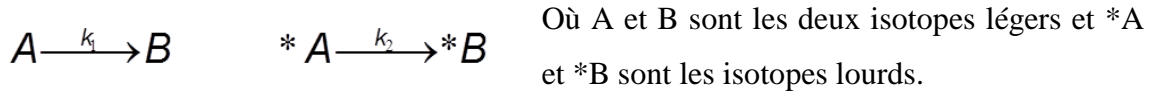
Figure I-6 Représentation schématique de l'enrichissement/appauvrissement relatif des trois espèces de carbone en solution et du  $\text{CO}_2$  gazeux. L'enrichissement va dans le sens de la flèche.

#### I.2.3.4 Le fractionnement cinétique

Le fractionnement cinétique s'explique par le fait que les molécules *isotopiquement* plus légères ont des vitesses de réaction plus importantes que les molécules plus lourdes. Ces réactions sont unidirectionnelles (*i.e.* irréversibles) et dépendent des constantes de réaction qui, elles-mêmes, dépendent de la température et de la réaction observée mais non des concentrations et du temps total de réaction. Ces constantes permettent ensuite de définir une vitesse de réaction. Cette dernière dépend de la concentration de l'espèce ou des espèces en jeu. En effet, plus la concentration des espèces est importante, plus les probabilités de réaction entre molécules sont élevées (théorie des collisions).

La cinétique décrit donc des changements de concentration au cours de la réaction ainsi que le détail de la transition entre une espèce chimique et une autre, *i.e.* réaction incomplète et/ou unidirectionnelle (diffusion ; ; Figure I-7).

Equation I-20



Equation I-21

$$\alpha_{\text{cinétique}} = \frac{k_1}{k_2}$$

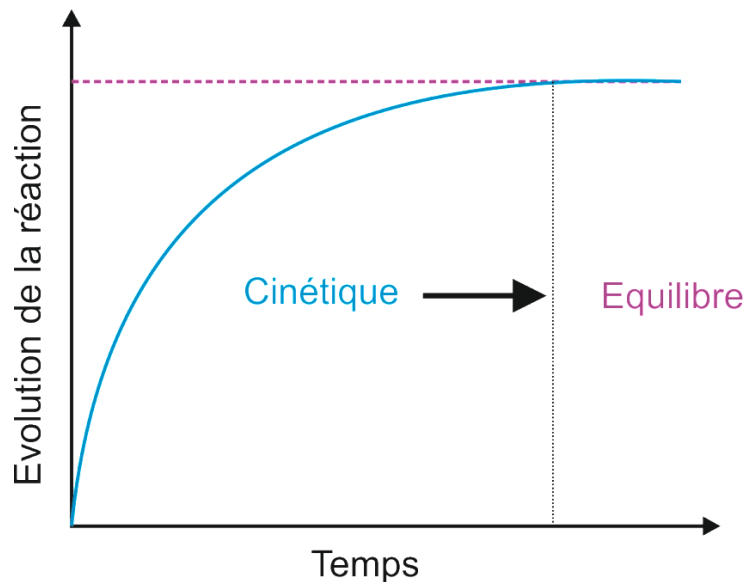


Figure I-7 Evolution d'une réaction chimique d'un état « cinétique » transitionnel à un état d'équilibre stable où la consommation des réactifs est compensée par celle des produits.

Depuis 1968 et les travaux de Gonfiantini et al. (1968), il est connu que, lorsque les travertins précipitent rapidement à cause d'un dégazage important, l'équilibre isotopique n'est pas atteint. Plus récemment, les travaux de Kele et al. (2008); Kele et al. (2011), Sun et al. (2014a); Yan et al. (2012) ont mis en évidence un décalage de 8°C entre les températures mesurées et celles calculées à l'aide du fractionnement entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  déterminé par Friedman and O'Neil (1977).

De plus, selon Kele et coauteurs en 2011, l'équation de Halas and Wolacewicz (1981) donne de meilleurs résultats lors du calcul de la température de l'eau au moment du dépôt (Equation

I-22). Cette équation permet de déterminer la température de l'eau grâce au coefficient de fractionnement du  $\delta^{18}\text{O}$  entre les ions bicarbonates et l'eau, car la réaction entre deux espèces dissoutes est plus rapide qu'entre deux phases différentes (solide/liquide).

Equation I-22

$$10^3 \ln \alpha(\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}) = 2.92 \times \frac{10^6}{T^2} - 2.66$$

Cependant, si les phases en solution qui portent l' $^{18}\text{O}$  ne sont pas à l'équilibre entre elles, la précipitation ne peut se faire à l'équilibre. En effet, le contrôle du fractionnement calcite-eau ne se fait pas directement par les échanges isotopiques entre l'eau et la calcite, mais par les échanges isotopiques entre l'eau et les espèces de carbone dissous qui dépendent du pH. Par exemple, le temps d'équilibration entre l'eau et  $\text{HCO}_3^-$  se situe entre une heure et une journée (Beck et al., 2005a; Uchikawa and Zeebe, 2012). Si le temps de précipitation est inférieur d'un ordre de grandeur au temps d'échange de l'oxygène, il se produit alors une déviation importante par rapport à l'équilibre (Dreybrodt, 2008).

De ce fait, le facteur de fractionnement de l'oxygène 18, dépendant de la température, est également dépendant (i) du taux de précipitation de la calcite dans le cas d'une précipitation cinétique (Dietzel et al., 2009; Gabitov et al., 2012; Watkins et al., 2013), (ii) du pH (Beck et al., 2005b; Zeebe, 2007) et, plus particulièrement, (iii) des échanges entre les espèces carbonées dissoutes et la calcite (Dietzel et al., 2009; Zeebe et al., 1999). Plus le taux de précipitation va être faible, plus l'équilibre a de chance d'être atteint. Ceci montre d'ores et déjà la difficulté de l'interprétation des reconstitutions environnementales à partir de signaux isotopiques enregistrés dans des dépôts carbonatés tels que les travertins, dans des conditions de précipitation mal ou pas connues, et pour lesquelles les variations du pH et de la composition de l'eau sont des facteurs impactant fortement les signaux.

Si l'équilibre isotopique n'est pas atteint, la valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  des bicarbonates est égale à celle des travertins. La phase solide n'est donc pas plus enrichie en isotopes lourds que la phase liquide alors qu'elle devrait l'être. C'est le dégazage important de  $\text{CO}_2$  qui va rompre l'équilibre entre  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

L'oxygène 18 est plus fréquemment utilisé mais le carbone 13 peut aussi être considéré comme outil pour caractériser les mécanismes de précipitation et pour reconstituer les variations climatiques (Christopher S. Romanek, 1991; Emrich et al., 1970), même si son évolution est plus complexe en raison du double fractionnement au moment du dégazage et de

la précipitation qui est souvent décrit comme cinétique. S'il n'y a pas de corrélation entre le  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone dissous et le  $\delta^{13}\text{C}$  des travertins, *i.e.* si l'un augmente plus vite que l'autre, c'est que l'équilibre isotopique n'est pas atteint (Di Benedetto et al., 2011; Pentecost and Zhao-Hui, 2008). Une des difficultés va alors être d'estimer le facteur de fractionnement en fonction des rapports isotopiques et des concentrations du réactif.

La difficulté d'étudier ces processus cinétiques est que (i) la complète irréversibilité ne peut pas être garantie, pas plus que ne peut être quantifié le degré de cette irréversibilité, et (ii) la phase ou le composé qui disparaît aura une composition isotopique non-homogène et souvent non mesurable parce que l'effet isotopique se produit à la surface de ce composé.

Le fractionnement cinétique se produit dans le cas d'une précipitation rapide ou d'un dégazage de  $\text{CO}_2$  rapide. De là, deux scénarii peuvent être envisagés :

- (1) si l'enregistrement isotopique/chimique dans les travertins se produit à l'équilibre isotopique, les équations de fractionnement présentes dans la littérature pourront être utilisées, sous réserve d'hypothèses bien établies. Mais, en revanche,
- (2) si au moment de la précipitation, le fractionnement isotopique est cinétique, aucune équation ne permet de déterminer la thermo-dépendance du partitionnement isotopique et chimique. Ce partitionnement dépendra alors de la vitesse de la réaction, vitesse qui est à la fois propre à chaque site d'étude (dépendance de l'endroit du site où les travertins précipitent) et variable dans le temps.

Notre étude consiste donc à étudier en détail ce fractionnement cinétique afin de déterminer les conditions favorables pour obtenir des reconstitutions paléoclimatiques fiables en utilisant la variabilité isotopique dans les travertins.

#### **1.2.4 Apport du partitionnement des éléments traces**

Lorsqu'un minéral précipite, il y a partition des éléments chimiques entre la solution et le solide. Il est alors possible de calculer un coefficient de partition  $D$  :

Equation I-23

$$D = [\text{élément}]_{\text{solide}} / [\text{élément}]_{\text{aqueux}}$$

Ce coefficient de partition dépend du rayon ionique de l'élément mais aussi du réseau cristallin dans lequel le dit élément s'insère. C'est ce qu'on appelle la « *lattice strain theory* »



ou la théorie de l'élasticité du réseau cristallin. Elle implique des relations entre les coefficients de partition et les rayons ioniques de chaque élément (Wood and Blundy, 2003), représentées sur la Figure I-8.

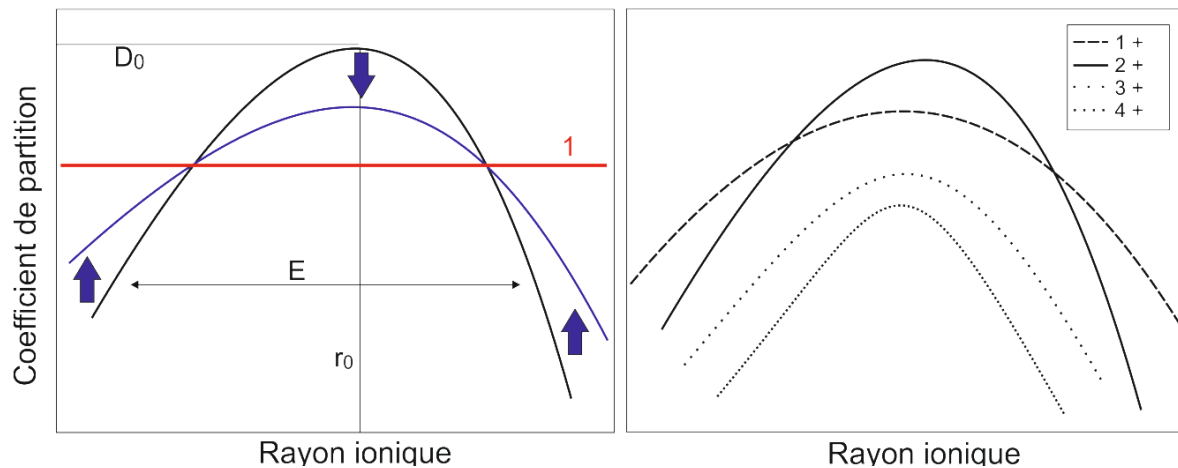


Figure I-8 Répartition des coefficients de partition des cations en fonction de leur rayon ionique. Les répartitions sont différentes en fonction de la cinétique (courbe bleue à gauche) et de la valence des éléments (droite).

Pour chaque minéral donné, il existe un ion possédant le rayon ionique idéal et le coefficient de partition maximum pour son intégration parfaite dans le réseau cristallin, tel que par exemple l'ion calcium pour la calcite ou l'aragonite. Dans cet exemple, plus un élément va avoir un petit (respectivement grand) rayon ionique par rapport au  $\text{Ca}^{2+}$ , plus le réseau cristallin qui l'accueillera va se contracter (se dilater respectivement) en raison d'une distorsion du réseau en fonction des interactions atomiques (Wood and Blundy, 2003). Dans chacun de ces deux cas, il y aura consommation d'une plus grande quantité d'énergie. Par conséquent, les éléments qui ont un rayon ionique trop important ou trop faible par rapport au volume qui leur est disponible dans le réseau cristallin, vont avoir un coefficient de partition plus faible par rapport au minéral idéal considéré : le coefficient de partition représente donc la difficulté d'intégration de l'élément dans ce minéral. L'énergie nécessaire pour accommoder un ion trop gros pour un site cristallin est la même que celle nécessaire pour extraire un ion trop petit.

La répartition des coefficients de partition en fonction du rayon ionique pour un minéral donné va être différente selon la charge de l'élément intégré (van Hinsberg et al., 2010). Les courbes de la Figure I-8 représentent l'évolution du coefficient de partition en fonction du

rayon ionique pour les éléments ayant la même charge. Le comportement « élastique » du site dépend plus de la charge et de la taille de l'ion de remplacement que de la nature de l'ion majeur qui est remplacé. La courbe se resserre au fur et à mesure de l'augmentation de la charge de l'ion trace.

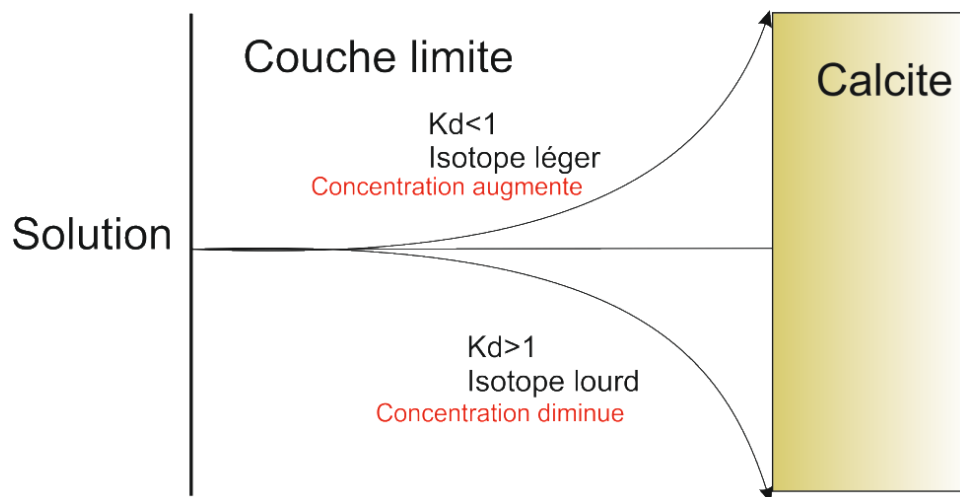


Figure I-9 Comportement des cations ou des isotopes à proximité de la calcite, entre la solution et le solide, lors d'une précipitation cinétique. Le  $K_d$  correspond au coefficient de partition.

La forme de la courbe va également évoluer en fonction du taux de précipitation des minéraux, taux de précipitation qui affecte le partitionnement des éléments entre l'eau et les carbonates (Bourdin et al., 2011; Tang et al., 2008; Tesoriero and Pankow, 1996). En effet, puisque la réaction est rapide, le réseau cristallin n'a pas le temps de faire la sélection des éléments qui lui seraient les plus favorables.

Lors des processus cinétiques, la diffusion va contrôler l'introduction plus ou moins rapide des éléments traces dans le réseau cristallin de la calcite (Figure I-9), ce qui va s'accompagner d'un enrichissement à proximité de la calcite des éléments les moins compatibles (isotopes légers et faible coefficient de partition) et contrario pour les éléments compatibles.

### I.2.5 Calibration des outils : expérimentation en laboratoire

Que ce soit pour étudier les mécanismes de précipitation de la calcite et ou de l'aragonite, le fractionnement isotopique ou la partition des éléments traces, de nombreuses

expérimentations ont été initiées ces dernières années (Lopez et al., 2009; Nielsen et al., 2013; Polag, 2009), avec plus ou moins d'accord entre les résultats.

Pour étudier tous ces processus, différentes méthodes peuvent être utilisées, les plus communes étant : (i) l'établissement d'un dégazage contrôlé avec évolution du pH lors de la diffusion du CO<sub>2</sub> (Zhang and Dawe, 1998), et (ii) le maintien d'un pH stable ou d'une composition chimique stable (Lopez et al., 2009; Zuddas and Mucci, 1994, 1998) pendant la diffusion de CO<sub>2</sub> (Dietzel et al., 2009; Tang et al., 2008). Les différents protocoles décrits ont pour objectif l'étude d'une variable donnée, que ce soit la composition de la solution (le plus souvent), le taux de précipitation ou la température. Les expériences à chimie et pH stables ont, en général, pour but de conserver un taux de précipitation constant afin d'établir un facteur de fractionnement indépendant du taux de précipitation. La méthode d'évolution du pH permet de décrire l'évolution d'une solution d'une précipitation cinétique à/vers ? un état d'équilibre (Zhang and Dawe, 1998). Enfin, Kim et O'Neil (1997) ont fait varier la composition de la solution initiale afin de déterminer une composition qui, selon eux, donnerait une précipitation à l'équilibre, alors que Beck et al. (2005b) et Uchikawa and Zeebe (2012) ont fait des expériences quantitatives avec un mélange entre une solution de NaHCO<sub>3</sub> et une de CaCl<sub>2</sub> pour mettre en évidence le temps d'équilibration et les facteurs de fractionnement de l'oxygène 18 de la molécule d'eau et des espèces de CID.

### **I.3 Biologie et facies**

#### **I.3.1 Rôle de la biologie**

L'activité biologique *in-situ* est un facteur important à prendre en compte lors de la précipitation des travertins (Di Benedotto et al, 2011) car pour leur métabolisme, les espèces vivantes choisissent préférentiellement l'isotope le plus léger présent dans leur milieu de vie.

Au-delà des processus cinétiques, il se pourrait que l'activité biologique soit une source de biais pour l'enregistrement des paramètres climatiques dans les travertins, avec un impact aussi bien sur la précipitation des travertins (favorisée ou non), sur le dégazage de CO<sub>2</sub> (Nedbal et al., 2010) que sur l'enregistrement des signatures chimique et isotopique. L'influence de cette dernière proposition a été très souvent débattue, certains auteurs affirmant que les organismes ne jouent pas un rôle dans le dégazage du CO<sub>2</sub> mais serviraient uniquement de substrat à la précipitation des travertins (Andrews, 2006). Pour Liu et

coauteurs (2010), la présence de ces espèces va induire des différences de taux de précipitation en fonction des saisons mais aussi entre le jour et la nuit. Toutefois, ces dernières variations ne seront pas visibles au vue de la résolution de précipitation des travertins.

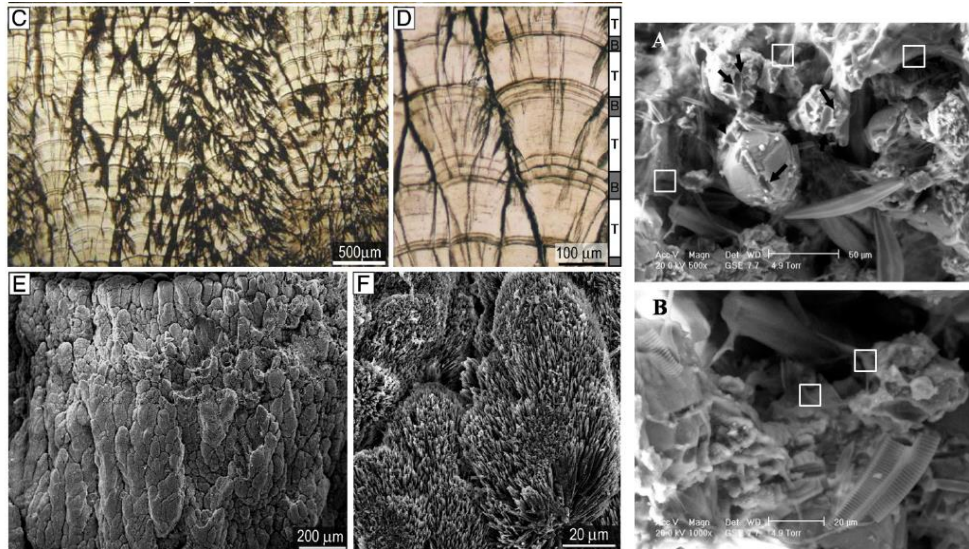
La distribution de ce biotope est reliée aux différents environnements de dépôt, pouvant être caractérisés par la température de l'eau, le pH, l'oxygène dissout ou les toxines dans l'eau (Jones and Renaut, 2010). Les connaissances sur le biotope des sources à partir desquelles précipitent des carbonates sont variables en fonction du type d'espèce vivante. Les cyanobactéries ont été très bien étudiées ainsi que les bryophytes et les diatomées (Owen et al., 2004; Owen et al., 2008; Sun et al., 2014b). En revanche, d'autres groupes comme les champignons sont moins bien étudiés.

D'après Di Benedetto et co-auteurs (2011), deux théories sont décrites pour exprimer le fractionnement isotopique: (i) la première théorie énonce que, lorsque les valeurs de fractionnement isotopique entre la calcite et l'eau sont différentes des valeurs à l'équilibre, il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit de processus de précipitation cinétique ou d'effet de la biologie (Scholz et al., 2009a; Skidmore et al., 2004), alors que (ii) d'autres études démontrent qu'il y a des preuves structurales de l'influence de la biologie sur la précipitation des travertins, telles que l'élongation du réseau cristallin des calcites biogéniques et/ou la co-précipitation de bactéries sulfato-réductrices (Pokroy et al., 2006; Zolotoyabko et al., 2010), et donc sur l'incorporation préférentielle de certains éléments.

### **1.3.2 Lien avec le facies**

Une méthode d'analyse minéralogique qui comporte l'étude aussi bien du faciès (Rodríguez-Berriguete et al., 2012) que de la chimie des minéraux constitutifs des travertins (calcite, aragonite), combinée à une analyse isotopique (Di Benedetto et al., 2011) permet d'en savoir plus sur les environnements de dépôt, notamment sur la température et le débit de la source (Fouke et al., 2000; Pentecost, 2011) mais aussi sur l'implication des processus biologiques. En effet, les travertins les plus denses et les plus lités se trouvent en général dans les sites à fort débit, tandis que les travertins les plus poreux se retrouvent dans des environnements plus calmes. Il en est de même pour les biofilms qui se développent plus aisément dans des conditions de faible débit (Okumura et al., 2013; Okumura et al., 2012). Il existe aussi un lien possible entre la morphologie du cristal de calcite et les déséquilibres lors de la précipitation.

Plus le milieu sera loin de son état d'équilibre, plus les cristaux seront de forme dendritique, voir sphérulitique (Jones and Renaut, 2010).



**Figure I-10 : Différents faciès de travertins (Okumura et al. 2013) et à droite diatomées au sein de travertins (Sun et al., 2014b)**

La présence de calcite et/ou d'aragonite dans un même échantillon permettrait de discriminer certains environnements de dépôt, sachant que les conditions de précipitation sont différentes pour ces deux minéraux. En effet, selon Fouke et al. (2003), l'aragonite se forme soit pour des températures de l'eau supérieures à 45°C, indépendamment de la composition de l'eau, soit pour un rapport Mg/Ca supérieur à 1:1 et indépendamment de la température de l'eau. De plus, Fouke et co-auteurs (2003) détaillent le fait que, si le dégazage est rapide et donc la saturation vis-à-vis de la calcite rapidement atteinte, l'aragonite aura plus tendance à se former au détriment de la calcite. Enfin, la présence d'un biofilm pourra également influencer la présence de calcite et/ou d'aragonite (Renaut and Jones, 1997), le biofilm favorisant l'aragonite.

#### **I.4 Etude de cas et problématique.**

Antérieurement à cette étude, des analyses en isotopes stables ( $^{13}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}$ ) ainsi qu'une datation au  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  avaient été effectuées sur une carotte de 80 cm de travertins issus de la source de l'Ours (Massif Central-France ; Amokrane, 2011). Cette carotte était âgée de 16 ans soit un taux de précipitation de 5,5cm/an.

L'interprétation de ces données a été réalisée au début de ce doctorat et a permis de définir précisément les objectifs précédemment énoncés (Introduction) et de mettre en exergue les grandes questions auxquelles il faut répondre avant de pouvoir effectuer des reconstitutions hydroclimatiques avec les travertins.

Les premiers résultats ont été présentés ci-après sous forme d'un manuscrit d'article scientifique qui sera soumis prochainement dans la revue *Chemical Geology*. L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions de précipitation des travertins formés à partir des eaux de la source de l'Ours. De savoir si, l'enregistrement isotopique en carbone 13 et oxygène 18, de ces carbonates, permet d'avoir une idée précise des conditions climatiques locales (température et pluie) et globales telles que la NAO au moment de la précipitation durant ces 20 dernières années. Pour répondre à ces questions, ce manuscrit s'articule autour de trois axes : (i) l'étude des variations des taux de précipitation à l'aide de la méthode de datation  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ , (ii) le calcul des températures à l'aide de l'oxygène 18 avec une comparaison entre températures mesurées et températures calculées et (iii) la corrélation entre la composition en carbone 13 et la NAO.

## Short term environmental reconstruction from rich CO<sub>2</sub>-spring deposits of the Limagne area (Massif Central, France)

FLEURENT Léonora<sup>(\*,‡)</sup>, BARBECOT Florent<sup>(\*,‡)</sup>, GIBERT-BRUNET Elisabeth<sup>(\*)</sup>, GHALEB Bassam<sup>(‡)</sup>, AMOKRANE Yasmine<sup>(\*)</sup>, NORET Aurélie<sup>(\*)</sup>, MASSAULT Marc<sup>(\*)</sup>,

<sup>(\*)</sup> UMR CNRS 8148-IDES, Université Paris-Sud, Bât. 504, F-91405 Orsay cedex

<sup>(‡)</sup> GEOTOP, Université du Québec à Montréal, Bld, Montréal, Canada

<sup>‡</sup> Corresponding author : leonora.fleurent@u-psud.fr

### Highlights

- Travertine core from Ours spring stable isotopes analyzes and Pb/Ra dating
- Aged of 16 years, high growth rate non uniform during these 16 years
- Non equilibrium fractionation cause the temperature calculation deviation
- Record of NAO variation

### Keywords

CO<sub>2</sub>-rich springs, <sup>210</sup>Pb/<sup>228</sup>Ra, travertines, deposition processes, stable isotopes, recent environmental reconstruction

### Abstract

Gaseous springs produce finely laminated carbonated deposits as travertine constitute ideal records for reconstructions of hydrological fluctuations at short time scales (0-100 y). A 80-cm sequence has been cored from Ours spring travertine ( Massif Central, France) in order to document recent environmental fluctuations in relation with geochemical parameters that control isotopic signatures of modern travertine deposits. The chronology of this sequence is determined through <sup>210</sup>Pb/<sup>226</sup>Ra radiometric method. Stable isotope contents highlight enrichment up to +8 ‰ in δ<sup>13</sup>C, likely linked to both recharge temperature and degassing processes. These carbonates thus, respond to the super-saturation of the spring water with respect to calcite and the precipitation process is a derived parameter of climatic conditions. In this study we find difference in the accumulation rate due to the variation in hydroclimatic conditions. There are sometimes some gaps of accumulation (less than the mean accumulation rate of 5.5 cm/y) due to low temperature conditions, and high accumulation are corresponding to high temperature. Oxygen 18 allow us to calculate temperature thanks to Coplen equation (equilibrium value) but these temperature are underestimate due to kinetic isotope effect and the use of a mean of sample analyzed. Also, there is a relationship between the variation of carbon 13 (quantity of degassing) and climatic conditions and the NAO (North Atlantic Oscillation).

Keywords: travertine, accumulation rate, non-equilibrium fractionation, NAO.

### I.4.1 Introduction

Describe hydrosystems adaptation to changing conditions related to recent climate variations (0-50 yr) requires accurate environmental reconstructions. It is thus of utmost importance to quantify hydrosystem adaptation in order to (i) determine the resiliency of natural hydrosystems, (ii) improve the management and protection of water resource, and (iii) tentatively forecast the impact of future climate variations.

Generally, the study of continental environmental changes forcing on water resources focuses on continental archival sources such as tufa (Brasier et al., 2010), lake sediments (Leng and Marshall, 2004), speleothems (Dreybrodt and Scholz, 2011), or travertine (Gonfiantini et al., 1968; Sun et al., 2014a). It also applies a wide range of proxies and methodologies, as mineralogy (Okumura et al., 2013; Rodríguez-Berriguete et al., 2012), bio-indicators (pollen and diatoms (Schwark et al., 2002)), geochemical contents (Mg/Ca,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; (Bryan and Marchitto, 2008; Montagna et al., 2007; Osacar et al., 2013)) and radio-chronometers ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$  (Condomines and Rihs, 2006; Rihs et al., 2000)).

Precipitating from  $\text{CO}_2$ -rich groundwater supersaturated with respect to calcite (Gonfiantini et al., 1968; Pentecost, 2005), travertine are well distributed over the world (Ford and Pedley, 1996). Although travertine has been studied since the end of the XIX century (Weed, 1890), the interest in hot spring deposits has increased during the 1980 years with the emergence of new methods (Chafetz and Folk, 1984). Precipitating over long time scale (Farabollini et al., 2005) and often consisting in laminated deposits, travertine are ideal for reconstructions of hydrological fluctuations inferred from hydrogeochemical records at various time scales, i.e. at annual to seasonal or even daily intervals (Anzalone et al., 2007; Brasier et al., 2010; Farabollini et al., 2005; Liu et al., 2010; Minissale et al., 2002; Pentecost, 2005; Sun and Liu, 2010).

Within these points of interest, stable isotope and geochemical analyses of both water and carbonates have been widely used to characterize the hydroclimatic condition when travertine precipitate (Emrich et al., 1970; Gonfiantini et al., 1968; Kele et al., 2008; Kele et al., 2011; Sun et al., 2014a; Udowski et al., 1978; Yan et al., 2012). Many recent studies showed that oxygen isotope ratios of travertine can be used as a powerful paleoclimate indicator, establishing the interest of travertine (Coplen, 2007; De Filippis et al., 2013; Epstein and Mayeda, 1953; Kim and O'Neil, 1997; Tarutani et al., 1969). However, geochemical processes under different conditions, such as equilibrium and non-equilibrium processes, have not yet been clearly described. The most recent studies have questioned the Kim and O'Neil



(1997) equilibrium factor and suggested that it might be related to kinetic fractionation (Coplen, 2007; Dietzel et al., 2009; Gabitov et al., 2012; Yan et al., 2012; Watkins et al., 2013).

Beyond those previous studies, the present paper focuses on the study of modern travertine as an indicator of hydrological balance (recharge versus discharge or abstraction; Minissale et al., 2002) and climatic data (e.g. temperature, rainfall) relationship (Friedman, 1970). We specifically endeavor to have a comprehensive overview of all the processes leading to the reliable record of geochemical parameters in travertine, currently used in palaeoenvironmental reconstructions. To define all parameters forcing the geochemical system during carbonate growth, we are studying travertine precipitate from the Ours spring (Limagne plain, French Massif Central; Figure I-11) considering existing meteorological data over the last decades. This will permit to focus on carbonate precipitation ways and on the environmental records supported by their geochemical signature, besides any others unknowns.

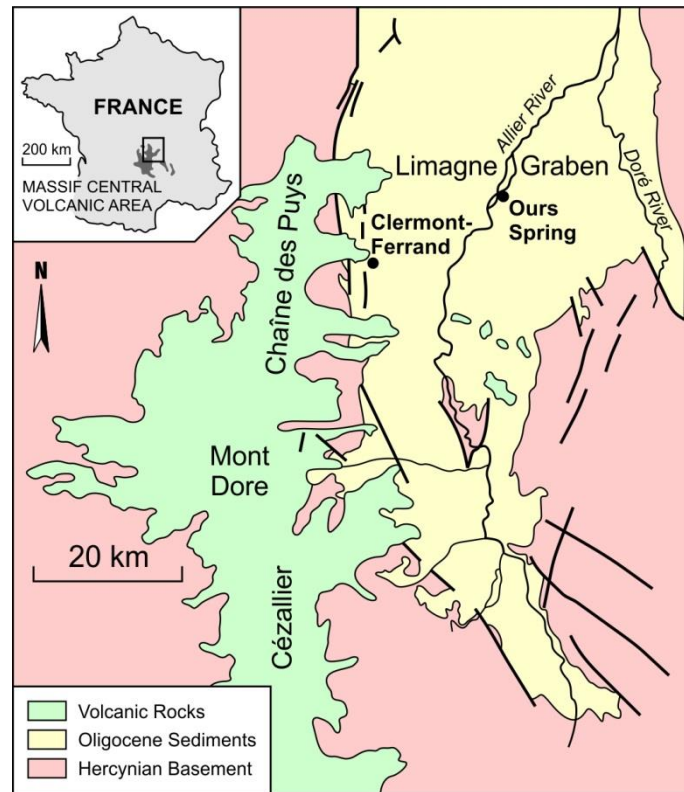
The natural laboratory of the Ours spring is of major interest since 1) it is a low-temperature system where water flows as a thin layer closed to air temperature equilibrium, 2) the bearing aquifer is an inertial system, without significant abstraction, supporting continuous flow at this spring in living memory, 3) there is a long term record of local meteorological data, and 4) the deposits precipitate since decades on a easily accessible and restricted area.

In this work, we detail and interpret the stable isotope contents ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) and the  $^{226}\text{Ra}$ - $^{210}\text{Pb}$  chronology of an 80-cm cored sequence in the light of understanding geochemical processes and precipitation rates link with local, regional and global climatic evolution.

## **I.4.2 Regional settings**

### **I.4.2.1 Geological and hydrological contexts**

The Ours spring is located in the French Massif Central in the Limagne Oligocene grabben ( $\approx 2500 \text{ km}^2$ ). This area is bordered by a Horst N-S volcanic area at the West, the so-called “la chaîne des Puys” (Figure I-11).



**Figure I-11 Geological map of the study site with the volcanic area oriented N-S on the West and the sedimentary Limagne plain on the East (Condomines (2006))**

In the study area, four types of aquifers can be distinguished, i.e. alluvial, volcanic, sedimentary (Oligocene sandstone and marl) and granitic aquifers (Hercynian basement; (Genter, 2003). Numerous NE/SW faults affecting both the granitic basement and the Oligocene marly sedimentary series drive the circulation of groundwater and allow the emergence of many gaseous springs (Bertin, 2004; Casanova et al., 2001; Négrel, 2004; Négrel et al., 1997; Rihs et al., 2000) .

These spring waters thus originates from the deep granitic bedrock and their geochemical characteristics at mouth result in long, intense and complex processes of both water-rock interaction and mixings (Négrel, 2004). Indeed, rainwater infiltrates the western reliefs bordering the basin directly above the broken basement. These waters circulate downward to the basement through porous or fractured formations in which they acquire their temperature and mineralization (Négrel and Rad, 2010; Weinlich, 2005). However, during the upward rise, some of these groundwater can be mixed with the above pile-up aquifers (Négrel et al., 2003) and particularly with alluvial aquifer, assumption that will be commented later.

### I.4.2.2 Site presentation

Upon constant emergence temperature of 13.5°C, the Ours spring belongs to the thermomineral water group since Millot and Négrel (2007) proposed deep reservoir temperatures of 220 °C estimated by chemical geothermometers. These waters have a sodium bicarbonate facies enriched in CO<sub>2</sub> due to the contamination of the upper lift mantle (Fouillac, 1983).

The spring flows to the surface with a relatively high stream flow of c.a. 1.3 - 1.5 L/min (two-month interval measurements in 2013 and 2014). It flows for about 25 meters in a little channel where iron oxides precipitate (Figure I-12). This precipitation is due to anoxic groundwater encountering atmospheric condition when it emerges and to atmospheric oxygen combining with reduced iron to precipitate hydroxides (Casanova et al., 1999). At the same time, an important and continuous CO<sub>2</sub> degassing occurs from the emerging point and all along the flow path, as spring water tend to equilibrium with the atmosphere. Beyond, the flow spreads at about 40m from the spring, the travertine starts to precipitate in response to the increase of pH and the saturation index with respect to calcite (Pentecost, 2005).

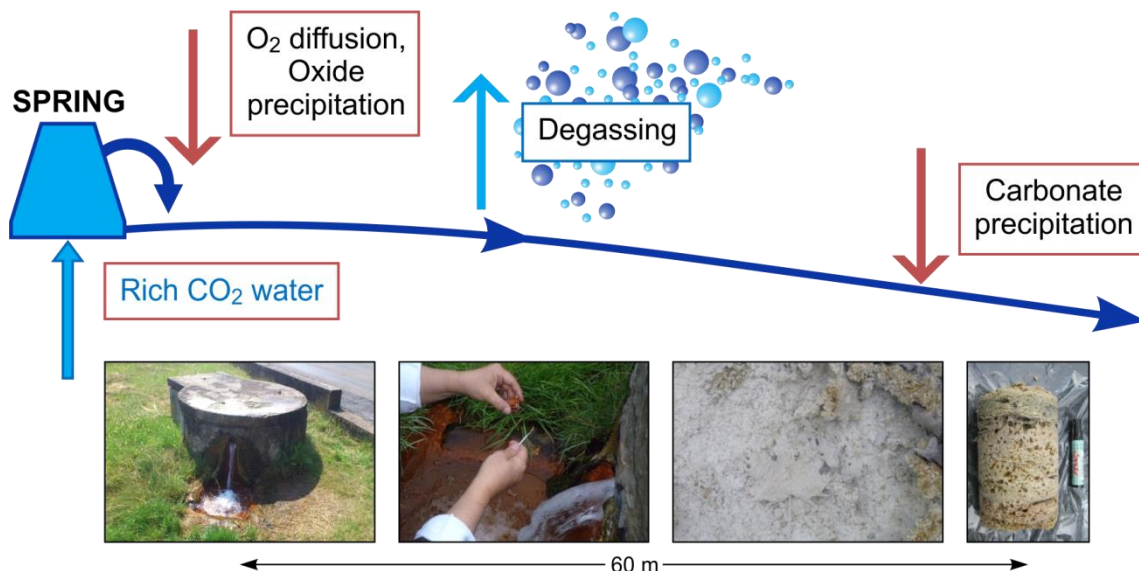


Figure I-12 Pictures and schema of the study site. From the left to the right there is the emergence of the spring with direct precipitation of iron oxides due to oxic conditions. After 40 m the travertine starts to precipitate until an outlet.

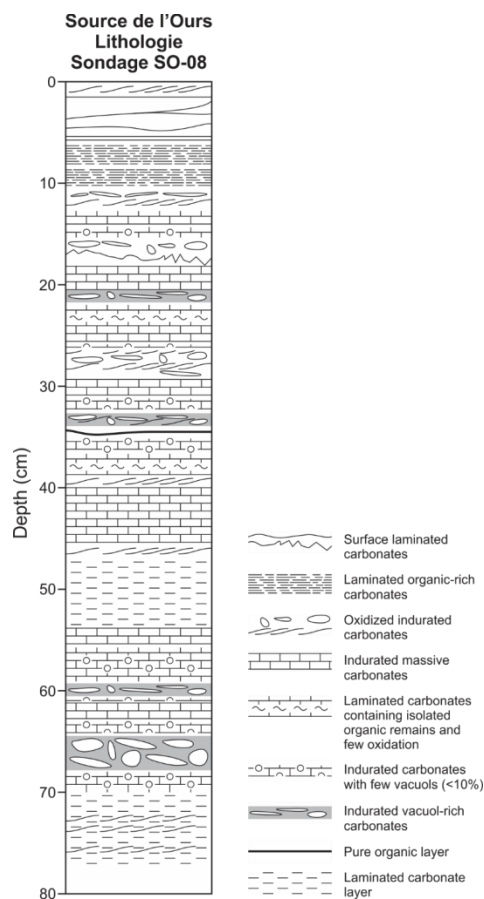
### I.4.3 Materials and methods

#### I.4.3.1 Sampling

##### *The modern hydrodynamic system*

In December 2012, a field mission was organized on the Ours spring with the aim of characterizing the modern hydrological system. Ten unfiltered water samples -to avoid degassing during the filtration- were taken in 30-mL glass bottles along the flow path. Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), pH and electric conductivity (EC;  $\text{mS.cm}^{-1}$ ) were measured *in-situ*. The sample alkalinity was immediately determined and calculated, using the Gran methods (Gran, 1952).

##### *The travertine*



**Figure I-13 Stratigraphic log of the SO-08 core**

A 80-cm sequence has been cored in December 2008 in the central part of the travertine deposition zone using a water drilling machine (Corer HILTI DD200). The core was located on a flat section approximately 50-m below the emerging spring (Figure I-12). The drilling stopped at 80-cm depth on a highly indurated layer.

Sediments mainly consist of indurated carbonates, alternating from finely laminated to massive layers (Figure I-12, Figure I-13).

The most finely laminated sections of the core are vacuole rich, and present an alternation of essentially indurated light laminae and thick, porous dark laminae. In-situ C3-plant remains, mostly leafs, are interbedded all along the core, mainly within the modern laminated section between 30-cm depth and the core top.

The lithology can be described as follow (Figure I-13) : (i) from 80 to 70 cm and between 56 to 45 cm, laminated, indurated, carbonates, underlying a 5 cm-thick massive zone from 45 to 40 cm depth, (ii) from 70 to 56 cm, a massive vacuoles-rich carbonated zone, and finally, (v) from 40 cm to the core top, a more variable sedimentation with the alternation of organic-rich layers, more or less vacuoles-rich carbonates, and all steps between these two former laminated facies.

In order to keep a reference sequence, the core has been cut into two half-cores and one has been stored intact. Samples were taken on the second half section, every 0.5 to 2 cm, in relation with the alternation of indurated and vacuolar layers. A precise sampling was made for organic levels avoiding any carbonate pollution. All the samples were then dried and powdered in agate mortar and aliquots were prepared for stable isotope and dating measurements.

#### I.4.3.2 Experimental methods

Stable isotope contents of carbonates ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) were determined through the internationally used methodology of  $\text{CO}_2$  extraction, after acidification with pure phosphoric acid. Measurements were made on a SIRA mass spectrometer. Error bars including analytical uncertainties are  $\pm 0.2 \text{ ‰}$  and  $\pm 0.5 \text{ ‰}$  VS-PDB for  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  respectively (Annex 2).

The  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{D}$  values of water were measured using a FINNIGAN Delta, IRMS mass spectrometer. The samples have been degassed before measurement in order to avoid the contamination by  $\text{H}_2\text{S}$ . The values were normalized to the Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW), with an overall analytical deviation ( $1\sigma$ ) of  $\pm 0.5\text{‰}$  and  $\pm 1\text{‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}$  and

$\delta^2\text{H}$  respectively. Three duplicate samples were run and showed that the differences were less than the range of measurement accuracy.

The chronology of these finely laminated deposits has been determined in the GEOTOP laboratory in Montreal (UQAM) through the well-fitting  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  radiometric method, perfectly adapted in our case due to the very high  $^{226}\text{Ra}$  rate in  $\text{CO}_2$ -rich thermo mineral spring waters (up to 2 Bq/g), of the French Massif Central (Minissale et al., 2002; Rihs et al., 2000; Rihs et al., 1999) .

Firstly used for speleothems (Condomines and Rihs, 2006) and more recently for modern hydrothermal deposits (Pickler et al., 2012), the  $^{226}\text{Ra}$ - $^{210}\text{Pb}$  dating method is based on the facts that (i)  $^{210}\text{Pb}$  is only produce by radioactive decay of  $^{226}\text{Ra}$ , (ii) none  $^{210}\text{Pb}$  being incorporated in the mineral due to its insolubility, and (iii) no  $^{226}\text{Ra}$  is produced by Uranium radioactive decay because of the low content of U (Rihs et al., 2000; Rihs et al., 1999). This method is thus perfectly suited for accurately and reliably dating young deposits.

For this purpose, around 10 g of powder were weighted, sealed in a plastic tubes and left for 3 weeks in order to reach secular equilibrium between radium-226 and its short-lived daughters (Radon-222, Lead-214 and Bismuthe-210), to avoid any changes in  $^{226}\text{Ra}$  content (Zielinski and Budahn, 1998). Samples were then counted in EGNG ORTEC gamma-ray spectrometer. Because of the absence of any significant amount of uranium (Condomines et al., 1999) in the carbonate phase, the radium-226 was measured directly from its gamma ray peaks at  $\sim 186$  keV (no overlapping between the uranium-235 and radium-226) to avert a potential loss of Rn by degassing. The results were compared with those obtained from the counting of Lead-214 at  $\sim 352$  keV and the difference between the two results was smaller than the error counting.

Lead-210 results were obtained from the gamma ray at  $\sim 46.5$  keV, then allowing the calculation of the ratio  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  at  $\pm 1\sigma$  standard deviation.

This method has also been applied on freshly precipitated travertine, sampled in 2014, in order to check the assumption of no initial  $^{210}\text{Pb}$  (built-up of the reference system).

## **I.4.4 Results**

### **I.4.4.1 Chronology**

The activity ratio  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  increases exponentially with time according eq. 1-24 until the secular equilibrium is reached at around 140 years (Condomines et al., 1999).

## Equation I-24

$$\frac{(^{210}\text{Pb})}{(^{226}\text{Ra})} = \frac{\lambda_{\text{Pb}}}{(\lambda_{\text{Pb}} - \lambda_{\text{Ra}})} (1 - e^{-(\lambda_{\text{Pb}} - \lambda_{\text{Ra}}) \times t})$$

This equation can be simplified as eq. 2 because  $\lambda_{\text{Pb}}$  is largely higher than  $\lambda_{\text{Ra}}$  and there is no initial  $^{210}\text{Pb}$  detected.

## Equation I-25

$$\frac{(^{210}\text{Pb})}{(^{226}\text{Ra})} = 1 - e^{-\lambda_{\text{Pb}} \times t}$$

If the hydrothermal deposit is initially free of  $^{210}\text{Pb}$  and the system closed (particularly without loss of daughter  $^{222}\text{Rn}$ ),  $^{226}\text{Ra}$  dissolves in geothermal water and subsequently trapped in the carbonate precipitate should start to produce  $^{210}\text{Pb}$ .

When it approaches the equilibrium value, i.e. when activities of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$  are equivalent, the uncertainties increase greatly and reach 1% of the isotopic ratio. Therefore, this method can only be used with a high accuracy for the establishment of the chronology of travertine deposits younger than 140 years (Condomines and Rihs, 2006).

Since the  $^{210}\text{Pb}$ - $^{226}\text{Ra}$  analyses of our samples have been performed in 2010, *i.e.* two years after sampling (November 2008), the time lag between sampling and laboratory analyses do have to be corrected by adding 2 years to the final chronology (Annexe 2).

The calculation of age uncertainties is based on both the counting errors  $\sqrt{N}/N$  and the 1% uncertainty calculated on the  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  ratio (Schmidt and Cochran, 2010). This implies that older the sample is, higher is the uncertainty (less than 1 year for a 20 y-old sample and approximately 3 y uncertainty for a 75-y old sample).

As shown in Annexe 2, Table 2, the entire sedimentary sequence lasts for 16 years. This corresponds to a relatively important mean growth rate of 5.5cm/y, actually corresponding to travertine formation from mineral spring (Pentecost, 2005). Age uncertainties lie between 2 and 6 months, which could not allow a highly accurate temperature reconstruction due to seasonal effects. Some hypotheses would have to be discussed before producing precise paleo-environmental reconstructions.

At a first glance, the data define an almost linear relationship “age vs. Depth” (Figure I-14), attesting for an overall trend.

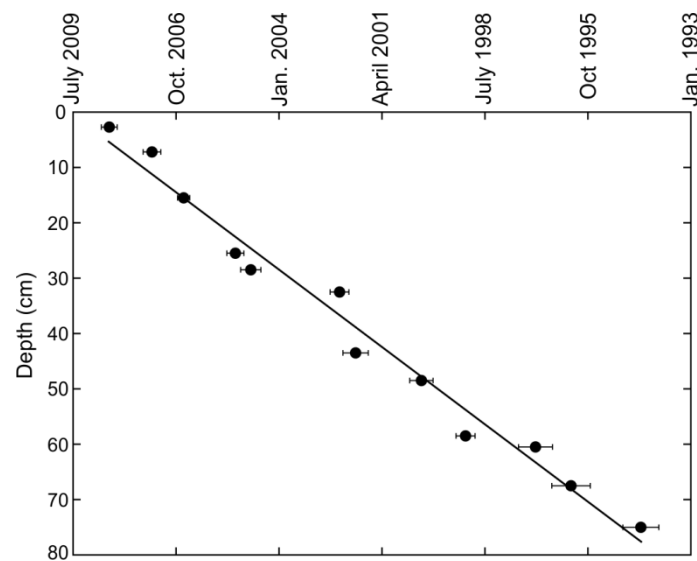


Figure I-14 Age obtained from  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  method in function of the depth on the core. The error bars correspond to the error on the  $^{210}\text{Pb}$  counting with the 1% on the ratio due to exponential evolution.

#### I.4.4.2 Stable isotopes

Stable isotope values of fossil carbonates evolve from  $-7.8\text{‰}$  to  $-6.7\text{‰}$  vs V-PDB (average of  $-7.2\text{‰}$ ) and between  $5.6\text{‰}$  and  $7.6\text{‰}$  vs V-PDB (average of  $6.57\text{‰}$ ) for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values respectively (Figure I-15; Annexe 2, Table 1). The spring  $\delta^{13}\text{C}$  of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) was determined in 2012 and the value is  $-0.5\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$  vs V-PDB. These relatively high  $^{13}\text{C}$  values seem to be characteristic of either hot-springs or hydrothermal origin (Jones and Renaut, 2010; Pentecost, 2005) or travertine linked to the degassing of a magmatic-originating  $\text{CO}_2$  (Clark and Fritz (1997b)).

At a first glance,  $\delta^{18}\text{O}$  values over the whole core follow a global, although slight, decreasing trend with time (Figure I-15) contrary to  $^{13}\text{C}$  contents that tend to increase with time. Between January 1987 and august 1993, these two isotopic records seem to be correlated, but on the upper part of the core, they are disconnected as shown by the January 1996- March 2000 period. These isotopes signature are likely not controlled by the same processes during travertine formation.



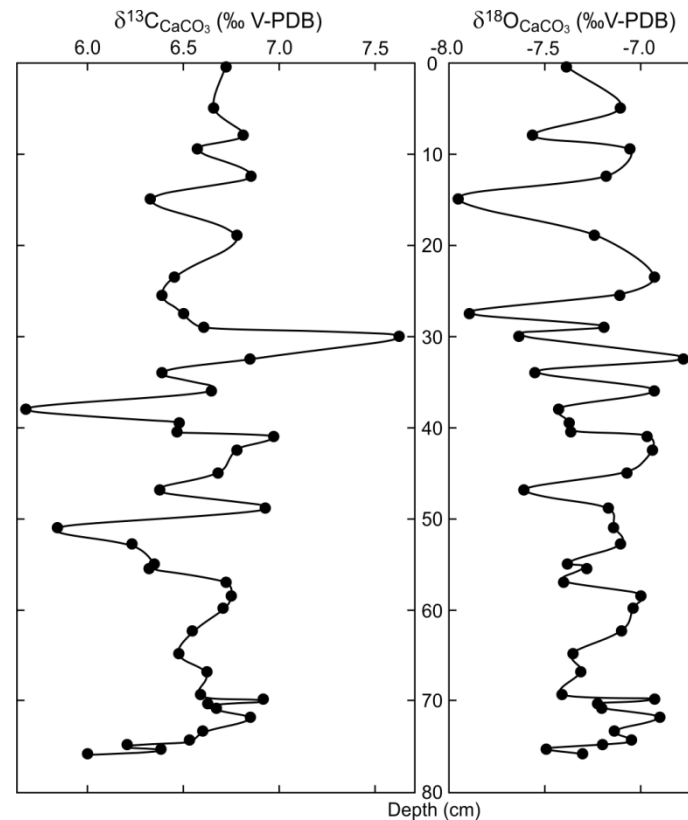


Figure I-15 Evolution of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of travertine (‰ vs VPDB) in fonction of time.

Since  $\delta^{18}\text{O}$  values recorded in travertine samples depend on both temperature and  $^{18}\text{O}$  content of the water from which they precipitate (Andrews, 2006), the study of the modern hydrological reference system is indispensable. The spring water was thus sampled all along the flow path on December 2012 for joined chemical and stables isotope analyzes (Annexe 2 Table 3).

All the measured points are plotted along or very close to the meteoric line (Figure I-17). Moreover, all the samples taken along the flow path are gathered around the mean values of  $-9.4\text{‰}$  vs SMOW and  $-65\text{‰}$  vs SMOW for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  respectively (Annexe 2 Table 3). These features thus indicate (i) that no evaporation occurs that could modify the carbonate isotopic composition, and (ii) that the degassing of  $\text{CO}_2$  has no impact on the  $\delta^{18}\text{O}$  of water. Moreover, the assumption is made that the spring  $^{18}\text{O}$  signature does not vary for the time interval of the study due to the limited size of the hydrogeological system (Négre, 2004). Since the system is unaltered along the flow line, we can use the isotopic composition of the spring water to reconstruct the paleotemperature of the carbonate during their precipitation. Moreover, the fact that the spring composition remains constant indicates that the degassing of  $\text{CO}_2$  do not impact the water isotopic signature (Casanova et al., 1999).

### I.4.5 Discussion

#### I.4.5.1 Accumulation rate gaps and flow rate variations

The travertine of the Ours spring are non-homogeneously accumulating and even show deposition lack. It seems that the sedimentation occurs with a cycle of huge and low accumulation rates, interspersed with sedimentary lags which can reflect meteorological variations (fluctuations in rain amounts and/or in temperature), as shown on others sites such as in China (Liu et al., 2010; Sun and Liu, 2010). The overall perspective of bringing face to face chemical against meteorological data enables to highlight maximum of accumulation rates in concordance with maximum temperatures (Figure I-16). When the difference between calculated and measured data is behind (resp. under) zero, the precipitation rate is bigger (resp. lower) than the mean sedimentation rate of  $5.5 \text{ cm.yr}^{-1}$ . Thus, the evolution is correlated with the evolution of the temperature measured in Aulnat. When the temperature is high the accumulation rate is high too. We try to explain why below. On the opposite, rainfall amounts are not well registered in travertine records (Figure I-16), there is no correlation. At the time laps of working, the variation of rainfall is not visible. Maybe some more global climatic variations could have an impact.

It is thus crucial to understand how evolves the travertine accumulation rate since it is linked to the isotopic fractionation, itself being able to greatly modify the composition of travertine (Dietzel et al., 2009; Sun et al., 2014a).

The fluctuations of the mean sedimentary rate is likely related to (1) the efficiency of the slope of the sedimentary zone, (2) the variation of the spring flow rate, and/or (3) the change in  $\text{CO}_2$  kinetic of degassing, linked to both the temperature and associated precipitation processes.

(1) The first proposition of an increase of the topography declination induces a farther appearance of the carbonate sedimentation due to the increase in the spring flow rate. When the slope is high, the supersaturation of the spring water with respect to calcite will be achieved further (Okumura et al., 2013; Udowski et al., 1978) to conserve the equilibration time between water molecules and the atmosphere. As the travertine gradually precipitates, the slope will be modified and the depression gently filled (Udowski et al., 1978). In that specific case, the precipitation rate would (have) continuously evolved with time.

- (2) The second proposition implies the drop of the spring flow or even its temporary drying-up, where the core was sample, both related to a fall in the water pressure in deep. Indeed, the spring flow rate impacts the calcite precipitation as well as the height of the water and thus, the surface of precipitation (Anzalone et al., 2007; Dreybrodt et al., 1992a; Zaihua et al., 1995). According to Friedman (1970) variations in water flow rates can explain the difference of accumulation rate which depends on the morphology of the depositional microenvironments. According to Zaihua et al. (1995), more the spring flow rate is important, less the precipitation rate is huge. When the height of water is low the reaction are quicker than in low height. These flow rate variations can be due to local climatic variation and recharge on the volcanic area changes. The SO-08 core has showed high accumulation rate, precisely corresponding to two historical dry periods, i.e. 1998 and 2003. During these dry periods, the precipitation rates are high (Figure I-16) that could be due to flow rate fluctuations of the spring. Flowing under the Limagne plain, groundwater is confined under an impermeable layer. When it rises up through the fault network, we consider that the flow velocity avoids any mixing with shallow aquifers. In such an environment, rainfall on the volcanic plateau will have a direct (few days transfer) impact on the spring flow rate. But, there is no correlation between the rain and the accumulation rate, the local temperature and variation of the flow rate where the travertine precipitates are more accurate.
- (3) The third proposition is based on the relationship between temperature and degassing: when the former decreases, the latter thermodynamically slows down (Cerling et al., 1991; Zeebe, 2011). Also due to the solubility of CO<sub>2</sub> in water is higher at low temperature, the degassing is less important. As a consequence, the pH increase slows down too and the related distribution of dissolved carbon species evolves slower. The saturation index is therefore reached farther from the spring. In such a situation (winter time), the precipitation rate of travertine which depends on the saturation index (Plummer et al., 1978) is also slowing down, contrary to summer when the degassing and the associated precipitation increase. Moreover, a dilution effect with the rain water, all along the flow path may occur, leading to a diminution of the saturation and thus intensifying the temperature effect (Sun and Liu, 2010).

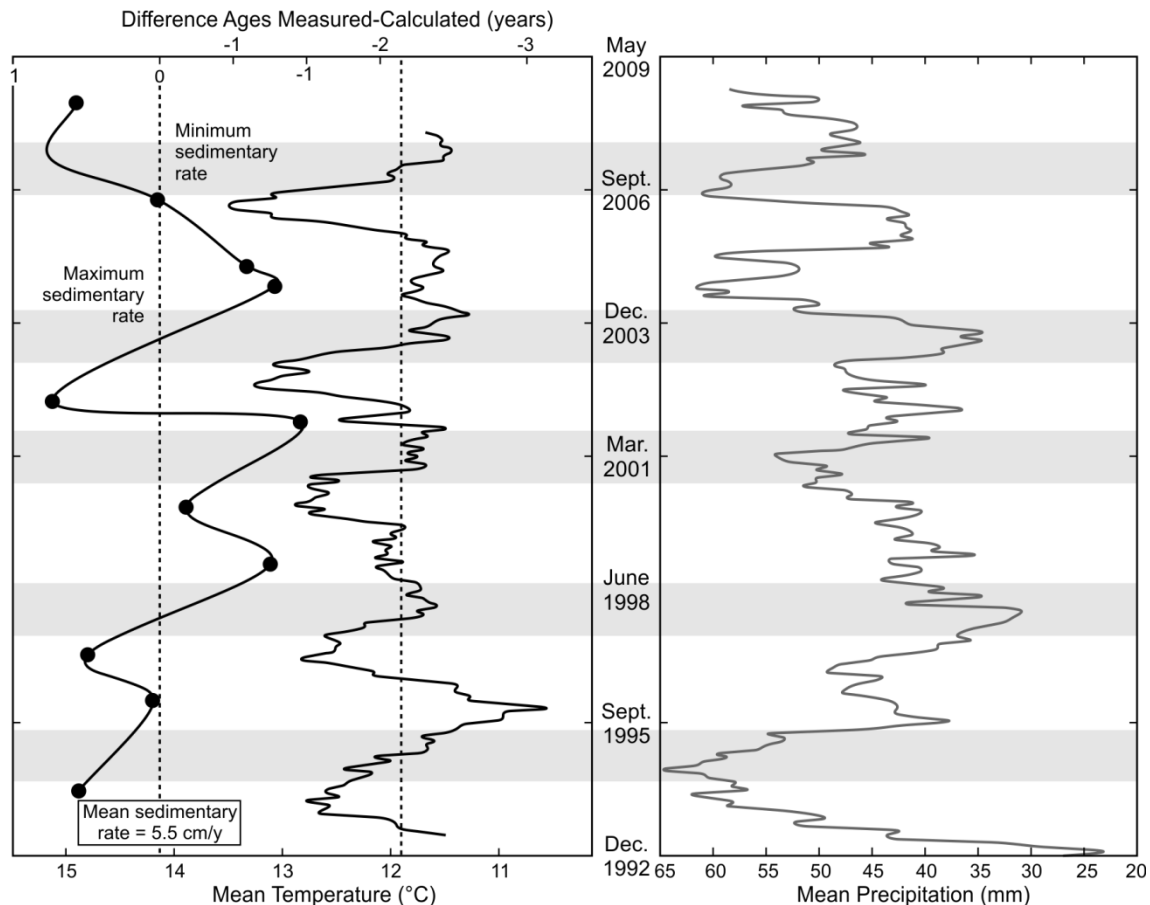


Figure I-16 (A) The difference between measured age obtain with the  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  method and the calculated age with the linear trend compare to the variation of mean temperature. There is correlation between the high temperature and the high accumulation rate. The dashed line corresponds to the difference of measured ages and calculated one with a mean value of  $5.5 \text{ cm.yr}^{-1}$ . And the black line is the mean temperature value measured in Aulnat (French Massif Central, Météo France). (B) The difference between measured ages obtained with the  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  method and the calculated age with the linear trend compare to the variation of mean rain.

These three assumptions can explain the evolution of the precipitation rate. However, the variation of the temperature signal seems to be the main factor that affects the variation of the accumulation rate. The correlation is clear with the accumulation rate and the temperature could also impact the flow rate of the spring all along the flow line. The difficulty will be to model this variation of flow rate. Temperature is a witness of variations of recharge conditions. Moreover, the flow rate, at the spring emergence, probably varies but not that much, implying that rainfall and temperature controlling these variations are smoothed in the travertine records. Finally, the variations of topography on the site (slope around 1 and 2%) are insufficient to provoke gaps of many months. The correlation with the rain is not clear, but we supposed that the water could be diluted.

#### I.4.5.2 Oxygen isotopes and temperature: non equilibrium fractionation

Thanks to the  $\delta^{18}\text{O}$  of the spring (-9.7‰ VS SMOW; December 2012) considered as constant due to the inertia of the large groundwater system involved, the temperature of the water during the precipitation of fossil travertine was calculated using the equation of O'Neil et al. (1969a) and the stable isotope record of core SO-08 samples (Equation I-26), and compared with the *in-situ* temperature recorded between 1993 and 2010 in Aulnat (Massif Central, Aulnat 1990-2013, Météo France, Annexe 2, Table 1).

Equation I-26

$$10^3 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = 2.78 \times 10^6 / T (K) - 2.89$$

Moreover, there is no evolution all along the spring flow rate, thus the equilibration with the DIC species during degassing and precipitation is not occurring. In fact, a fractionation happened when there is a loss of carbon between the DIC species and the  $\text{CO}_2$  and calcite. And due to this loss, the DIC species have to equilibrate with water.

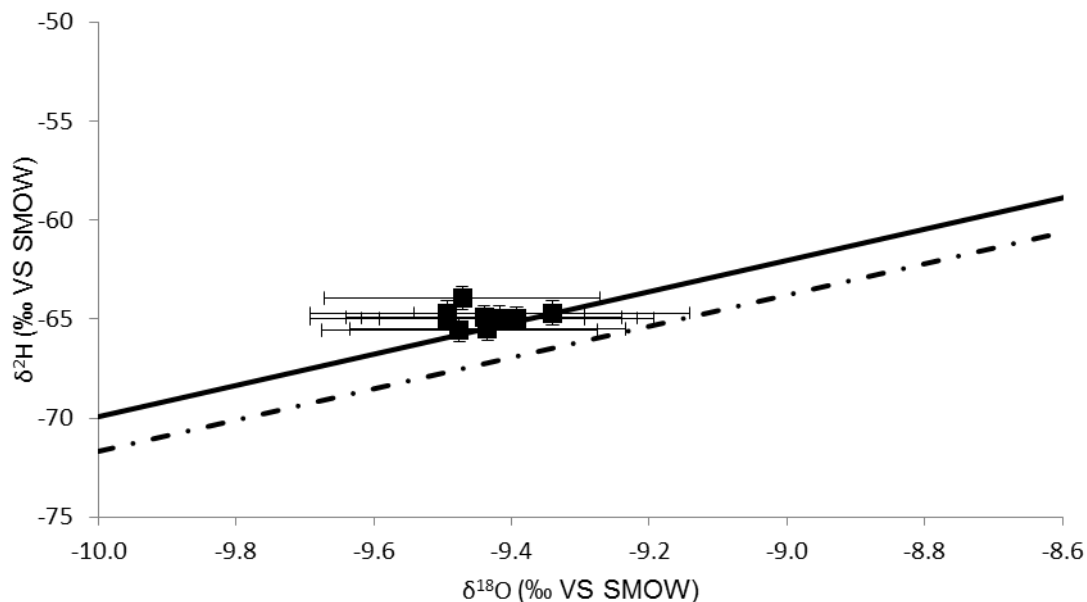


Figure I-17  $\delta^2\text{H}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  (‰ vs. SMOW), with the point sampled all along the flow path in december 2012, the Global Meteoric Water Line (black line)  $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$  (Craig, 1961) and the Local Meteoric Water line (dashed line)  $\delta^2\text{H} = 7.9 \delta^{18}\text{O} + 7.3$  (Bertrand, 2009).

Since the isotopic data measured on travertine correspond to the precipitation of carbonates during a certain period of time (from several weeks to months depending on the sampling interval on the core) and to an average temperature on this time period, the comparison of the reconstructed temperature is here made with monthly mean air temperature extracted from the data base between 2008 and 1992. Considering the assumption of the equilibrium between water and air temperatures due to the thin water layer as realized. In such as case, the air temperature is equivalent to the water temperature when travertine precipitates.

A difference of approximately 8°C minimum is found between the mean calculated and measured temperatures, the calculated values being lower than measured values. This 8°C difference has also been found using Kim and O'Neil (1997) and Friedman and O'Neil (1977) equations. Kele and co-authors (2011 and 2008) observe the same discrepancies between these equations and their data. In order to go further, these authors have tried to come out with the equation determined by Halas and Wolacewicz (1981) which permit to calculate the fractionation of  $^{18}\text{O}$  between bicarbonates and water, which is faster than with calcite (Beck et al., 2005b; Uchikawa and Zeebe, 2012) and finally found accurate results. However, in the present study, we cannot thus use this equation since the data do not allow the access to the speciation of carbon directly through pH and alkalinity or via the estimation of external parameters such as temperature or spring flow rate

Moreover, according to Beck et al. (2005b) a pH variation of 1 will create a variation of  $\delta^{18}\text{O}$  of DIC by a magnitude of 17‰. So, it is important to predict the pH at a specific sample site to use these equations.

However, according to Watkins et al. (2013), Gupta et al. (2009); Sun et al. (2014a), the equation determined by Coplen in 2007 (Mammoth hot spring, natural slow precipitation site) is the more representative of the equilibrium (Equation I-27) and the equilibrium oxygen isotope fractionation factor might be greater than the commonly accepted by Kim and O'Neil (1997), when the precipitation rate of travertine is low. This fractionation factor was determine at a temperature of 33°C, which is higher than the temperature in Ours spring.

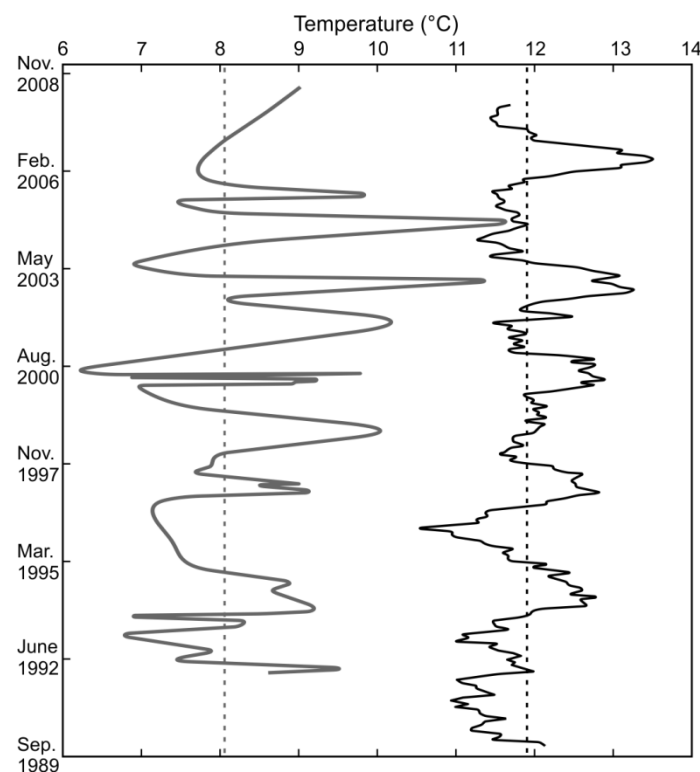
**Equation I-27**

$$10^3 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = 17.4 \times 10^3 / T (K) - 28.6$$

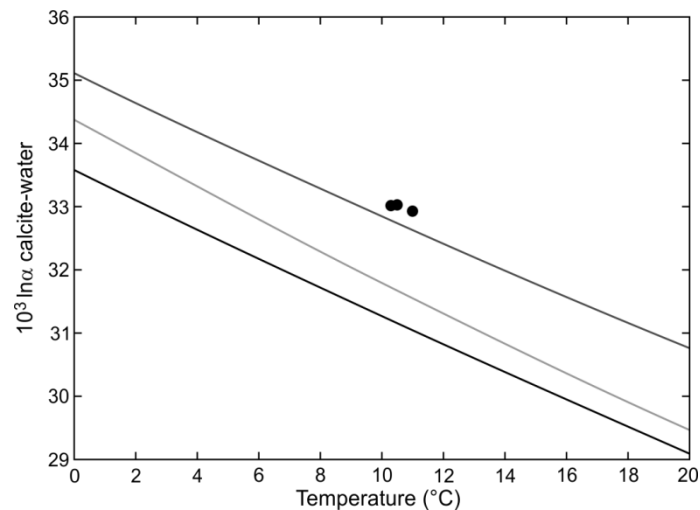
Applied to our data, this equation gives more accurate values of temperature (Annexe 2, Table 3, Figure I-18) but there is still a difference of 3°C in mean. According to (Dietzel et al.,

2009; Sun et al., 2014a) there is a linear relationship between the precipitation rate and the fractionation factor of  $\delta^{18}\text{O}$  between calcite and water. For the low precipitation rate in winter, assumed for winter 2012, we suppose that the precipitation rate is low too), the equilibrium, corresponding to Coplen equation, is reached. In summer, the precipitation rate will probably be higher. Here, the value of Coplen is never reached (excepted in two points) that could be explained by either a non-equilibrium fractionation or a high amount of calcite sampled for analyzes.

Indeed, numerous studies show a non-equilibrium isotopic fractionation during rapid travertine precipitation (Coplen, 2007; Gonfiantini et al., 1968; Kele et al., 2008; Kele et al., 2011; Yan et al., 2012) while previous equations used for the calculations are based on the equilibrium fractionation of the  $\delta^{18}\text{O}$  between water and calcite (O'Neil et al. 1969; Kim and O'Neil, 1997; Friedman and O'Neil (1977) and considering otherwise that the equilibrium is reached between water and DIC species.



**Figure I-18** Variation of calculated temperature with Coplen's equation (2007) and measured temperature in Aulnat (French Massif Central) in function of time. The dashed line corresponds to mean values.



**Figure I-19** Fractionation of oxygen isotopes between calcite and water vs. the measured water temperature. The data of Ours spring are close to the solid equilibrium line of Coplen (2007). The dashed equilibrium line is based on the equation of O'Neil and coauthors (1969) and the black line of Kim and O'Neil (1997).

The isotopic disequilibrium could be a cause of these discrepancies between the calculated and measured temperatures, knowing that: (i)  $\text{Ca}^{2+}$  can only associate with the  $\text{CO}_3^{2-}$  for precipitating calcite, (ii)  $\text{CO}_3^{2-}$  is formed from  $\text{HCO}_3^-$  in the liquid phase when the pH increases, and (iii)  $^{18}\text{O}$  in calcite come from  $^{18}\text{O}$  of dissolved carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) and not directly from water. Thus, the fractionation factor between water and calcite is control by the equilibrium between water and DIC species. Using the  $\delta^{18}\text{O}$  of water one assumes that isotopic equilibrium exists between water and dissolved carbonates and between dissolved carbonates and calcite. But this equilibrium is slow to achieved, from hours to days (Beck et al., 2005a; Uchikawa and Zeebe, 2012). However, when travertine precipitates quickly due to significant  $\text{CO}_2$  degassing, the isotopic equilibrium between the solid and liquid phases is not achieved (Dietzel et al., 2009; Zeebe, 2007). Indeed, the high  $\text{CO}_2$  degassing upsets the balance between  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Dreybrodt, 2008; Dreybrodt and Scholz, 2011) and the precipitation of travertine is too fast for the achievement of the isotopic equilibrium between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  leading to a non-equilibrium between calcite (only derived from  $\text{CO}_3^{2-}$ ) and water. The carbon speciation is essential process to take into account in non-equilibrium fractionation (Kele et al., 2008; Kele et al., 2011; Watkins et al., 2013). The kinetic fractionation theory then implies the loss of a proton from the lighter molecule  $\text{HCO}_3^-$  in first and thus the preferential incorporation of the lighter isotopologue of  $\text{CO}_3^{2-}$  in the crystal lattice (DePaolo, 2011; Dreybrodt and Scholz, 2011). Thus, the  $\text{CaCO}_3$  molecules reflect the  $\delta^{18}\text{O}$  value of  $\text{HCO}_3^-$ , which is enriched in  $^{18}\text{O}$  relative to  $\text{CO}_3^{2-}$  (Zhou



and Zheng, 2006) thus explaining the higher than-theoretical  $10^3 \ln \alpha$  value. Chafetz and Folk (1984) investigated six hot-water travertine systems (Narrow Gauge, Durango, Pagosa Springs, Bridgeport, Le Zitelle, Bagnaccio) and found that almost all of these travertines have higher  $\delta^{18}\text{O}$  values than theoretically expected, resulting in carbonate-water fractionation values which were theoretically too high.

The amount of sampled materials could also be an explanation, temperature of sample being a mean value of analyzed material and not discrete value. When we look at the results on modern travertine, it is on the line defined by Coplen (2007) in December 2012 (Figure I-19). This period is considered to be a low accumulation rate and probably precipitation at equilibrium. Also the equation of Coplen (2007) is not very well constrain for the temperature of the Ours spring travertine precipitation. It could induce some discrepancies.

However, these hypotheses are probably not sufficient to explain the discrepancies. Although the local temperature signal, witness of recharge variations, could describe the evolution of travertine accumulation rate the isotopic data highlight that another essential parameter do have to be taken into account: the spring flow, and all the associated recharge parameters such as temperature or rainfall that control it.

#### I.4.5.3 Carbon-13 isotopes and correlation with meteorological cycles

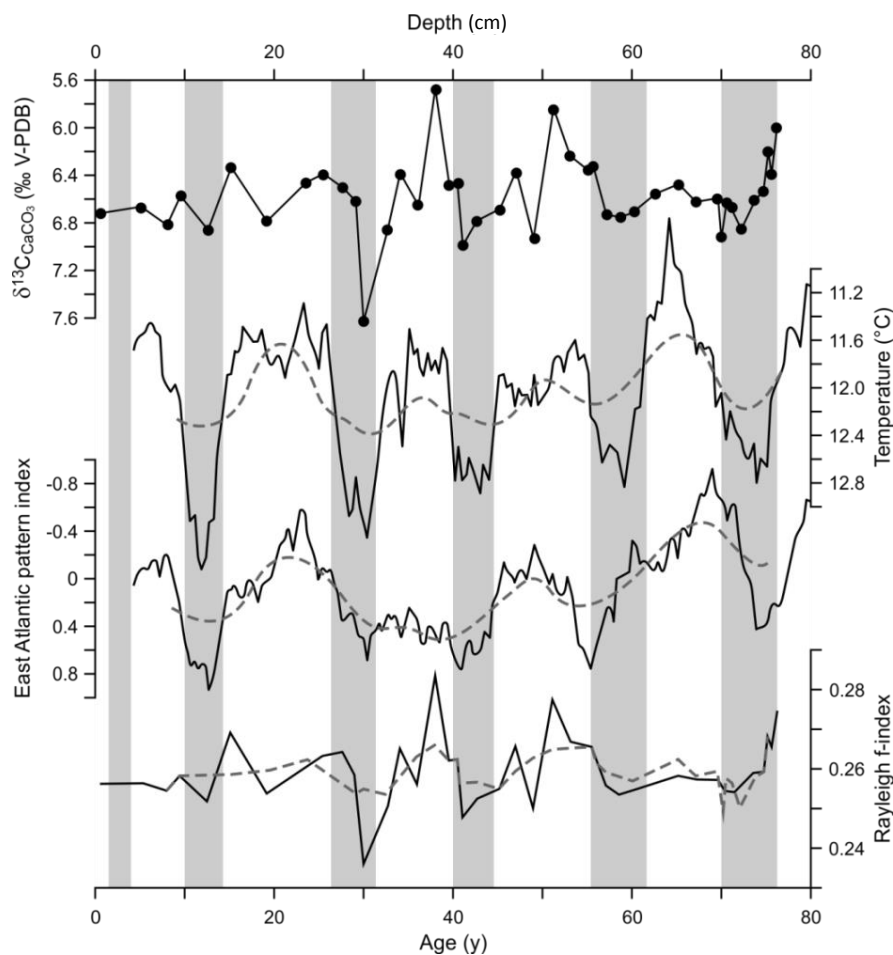
There is no relationship or correlation between the signature in oxygen 18 and carbon13 in core. There are not controls by the same process. Here, we try to understand what processes control the variation in a long time of carbon 13.

##### *At a local scale...*

Carbon-13 can be used as an efficient tool to characterize precipitation mechanisms as well as for the reconstruction of climate variations inferred from hydrogeological records and systems. However, fluctuations of  $\delta^{13}\text{C}$  values are often difficult to interpret because the drivers for change registration in fossil supports are more important and complex (principally vegetation and  $\text{CO}_2$  degassing) and their effects less predictable than those leading for  $\delta^{18}\text{O}$  interpretations. In this part we will try to determine if the travertine could be reliable proxy to reconstruct the evolution of global climatic parameters such as NAO and the link between these phenomena and isotopic record. The NAO is the dominant mode of winter climate

variability in the North Atlantic region ranging from central North America to Europe and much into Northern Asia. The NAO is a large scale seesaw in atmospheric mass between the subtropical high and the polar low. The corresponding index varies from year to year, but also exhibits a tendency to remain in one phase for intervals lasting several years.

Nevertheless, if we carefully analyze the relationship between meteorological data and isotopic records, two types of signals can be deciphered: a positive signal and a negative signal in term of temperature and The East Atlantic Pattern: the positive signal is a long-term signal and the negative one is a mid-term signal (1-2 years; 6 months and 1 year respectively Figure I-20). The  $\delta^{13}\text{C}$  seems to be, long-term correlated with the temperature and East Atlantic Pattern according to three-five years cycles.



**Figure I-20**  $\delta^{13}\text{C}$  of travertine with the Rayleigh distillation associated correlate with the East Atlantic pattern (composant of the North Atlantic Oscillation) and the temperature in Aulnat (French Massif Central) vs. time. The bands are the climatic cycles of 3 or 5 years, the dashed lines correspond to the range mean.

The  $\delta^{13}\text{C}$  of travertine increases with temperature. This correlation can be explained by the acceleration of  $\text{CO}_2$  degassing with increasing temperature. Indeed,  $\text{CO}_2$  degassing can be simulated by the Rayleigh distillation shows in equation I-28. (Clark and Fritz, 1997b), *i.e.* the  $\delta^{13}\text{C}$  of remaining dissolved carbon increases with the decreasing of concentration of remaining dissolved carbon "f", the gaseous  $\text{CO}_2$  being depleted in  $^{13}\text{C}$  compared to dissolved carbon.

**Equation I-28**

$$R = R_0 \times f^{(\alpha-1)}$$

R is the isotopic ratio of  $\text{HCO}_3^-$  in water,  $R_0$  is the initial isotopic ratio,  $\alpha$  is the fractionation factor between  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_2(\text{g})$ . We used 1 less f to calculate the quantity of  $\text{CO}_2$  degassing.

The temperature increase leads to an increase of degassing that induce an enrichment of the remaining dissolved carbon in heavy isotope. This is true if the system is at equilibrium which is not the case every time because the speciation and pH also play a game. There is also a link with water high. The travertine, precipitated from remaining dissolved carbon, will be even more enriched in heavy isotopes.

This correlation, between temperature and  $\delta^{13}\text{C}$  of travertine could also be explained by organisms like algae that develop during summer (Di Benedetto et al., 2011). These organisms preferentially assimilate light isotopes from the reservoir, producing an  $^{13}\text{C}$ -enrichment of the remaining dissolved carbon. As shown by Pentecost (1991), biological processes can impact the  $^{13}\text{C}$  signature of travertine, but there is no magnitude determine of this impact (Pentecost, 1991). The impact of biological organism is not yet constrained. Some authors think that it impact the isotopic signature (Pokroy et al., 2006; Zolotoyabko et al., 2010) because of structural facies observed through MEB microscopy which is representative of the presence of bacteria in travertine system; and some thinks that the kinetic fractionation associated to  $\text{CO}_2$  degassing cannot be discriminated from the biological impact (Scholz et al., 2009a; Skidmore et al., 2004).

These two assumptions (biological and temperature impact) are possible and the answer is probably a mix of these hypotheses.

Actually, it is impossible to calculate the temperature with  $\delta^{13}\text{C}$  values of the TDIC due (i) to its dependence on the spring flow rate, and (ii) to the successive and multiple fractionations, kinetic fractionation, occurring with respect to  $\text{CO}_2$  during the degassing processes and

precipitation start (iii) biological processes impact. It is thus not possible to accurately determine the  $\delta^{13}\text{C}$  value to be used as reference (or “starting point”). However, the impact of temperature on  $\delta^{13}\text{C}$  of travertine and on spring flow rate exists clearly as highlighted by the correlation between these three parameters.

#### *At a global scale...*

The data were also compared to more global phenomena such as the NAO (North Atlantic Oscillation) Index, to extend the local trend to more global environmental evolution in relation with meteoric precipitations, themselves influenced by water vapor source and air mass trajectory. The climate of European-Atlantic area exhibits considerable variations at a wide range of time scale in link with the NAO (Pokrovsky, 2009). the actual global warming depends greatly of the NAO, especially because of the persistence of the NAO+ phase: when the Icelandic low and the Azores high are in phase, thus, the sea level increases (Cassou, 2004; Cassou et al., 2007). Therefore, it is important to take into account this climatic parameter that influence local climate, recharge of groundwater and thus the spring flow rate (Giuntoli et al., 2013; Tremblay et al., 2011). The conditions under which travertine may record relatively high-frequency variability in atmospheric paleo-circulation are not yet understood (Baldini et al., 2008).

A significant correlation exists between  $^{13}\text{C}$  signal, Rayleigh f factor and the East Atlantic Pattern of the North Atlantic Oscillation which is a component of the NAO (Figure I-20). Higher mean temperatures can be identified by levels of travertine enriched in  $^{13}\text{C}$  - clearly linked to predominant fractionation during geochemical processes involved, such as degassing (Figure I-20). That correlation open is a first approach to go further in a way to understand the mechanisms of the NAO recording in travertine.

#### **I.4.6 Conclusion**

With a significant precipitation rate of about 5.5 cm per year, the high resolution record of travertine from the Ours Spring has registered precise environmental fluctuations during almost the last 20 years, in relation with the hydrological history of the area. Geochemical changes in travertine can be related to meteorological fluctuations (temperature, rainfall). Such as dry summers of 2008 and 2013 clearly highlighted by data. These main processes identified on the “Ours” deposits, *i.e.* (1) gap during heat waves, and (2) climate oscillation

records, have to be confirmed with higher resolution and longer cored sequences and require both the quantification of kinetic fractionation and the precise description of the conditions under which they have to be applied

The use of travertine  $^{18}\text{O}$  contents as a paleo-indicator is rather efficient but has to be deciphered with caution since it could be affected by a non-equilibrium fractionation due to the chemistry of solution (carbonate concentration, pH and precipitation rate; (Dietzel et al., 2009; Gabitov et al., 2012; Kim and O'Neil, 1997). Many authors use  $^{18}\text{O}$  as a paleo thermometer but according to our study it has to be used carefully. The isotopic variations within the core are very important. The temperature measured seems to not correspond to the temperature calculated with equations developed for isotopic equilibrium (O'Neil et al. (1969a); Coplen, 2007) . However, these equations are not calibrated for temperatures as low as those found on the Ours spring. The two stable isotopes are not well anticorrelated, there are controlled by different parameters, each parameter has different impacts on this signature.

In fact, each "level" (individual layer) of travertine that precipitates at a given location records a set of environmental parameters (temperature, flow rate of spring, topography....) via its geochemistry (isotope partitioning and contents) in relation with its geomorphological situation. Indeed, over time, for specific criteria such as flow rate, temperature or topography changes at every particular location implying that the geochemical levels recorded are not the same. To go further it is essential to study the current system, to better understand the mechanism of precipitation. This will provide various sets of reference, and each of the levels investigated along the core will then be correlated to a specific set of current criteria tightly linked to the modern hydrogeochemical system. This also will highlight the kinetic processes and when it is dominant.

## **II. Chapitre 2:**

---

**Etude des mécanismes cinétiques de dégazage et de précipitation –Expériences en laboratoire-**

## II.1 Intentions

La précipitation des travertins est influencée par de nombreux paramètres tels que la température, l'hydrodynamique (vitesse et hauteur d'eau), la composition de la solution ou la  $p\text{CO}_2$ . En général, lorsque la précipitation est lente et que l' $\text{IS}_{\text{calcite}}$  est faible (Coplen, 2007), l'équilibre isotopique va être atteint et le facteur de fractionnement va seulement dépendre de la température. Cependant, dans la plupart des cas « naturels », ce sont les processus cinétiques qui dominent (Kele et al., 2008; Kele et al., 2011), en raison du dégazage extrêmement important qui entraîne une précipitation très rapide (Gonfiantini et al., 1968) mais aussi des indices de saturation élevés qui ont le même effet (Wolthers et al., 2008). Dans ce cas, l'interprétation des données isotopiques est beaucoup plus complexe, le fractionnement cinétique ne dépendant plus seulement que de la température, mais également de nombreux paramètres comme le pH, l'IS, la vitesse de dégazage ou la force ionique (Wolthers et al., 2012).

De nombreux modèles décrivent l'évolution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$  et du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  d'une solution bicarbonatée dans le cas de précipitation de stalagmites (Dreybrodt, 2008; Mickler et al., 2006; Mühlinghaus et al., 2009; Romanov et al., 2008; Scholz et al., 2009b) mais peu de modèles décrivent l'évolution de travertins thermogènes (eau riche en  $\text{CO}_2$ , cf. chapitre 1). Ces deux supports d'information -spéléothèmes et travertins- sont différents de par (i) l'épaisseur de la lame d'eau considérée, toujours très fine dans le cas des spéléothèmes (i.e. une goutte d'eau), et (ii) l'origine comme la quantité de  $\text{CO}_2$  impliquée dans le processus de formation de la calcite. Les modèles des spéléothèmes ne peuvent donc pas s'appliquer aux travertins et il est donc essentiel de définir et valider des modèles spécifiques pour les travertins.

Il existe peu d'informations sur les facteurs de fractionnement lors d'une précipitation cinétique (cf. état des connaissances p 22). De plus, cet effet cinétique est mal contraint, aussi bien pour le  $\delta^{13}\text{C}$  que pour le  $\delta^{18}\text{O}$ . Il est indispensable de se poser la question de savoir si l'on peut contraindre ces processus cinétiques et les modéliser pour prédire la composition chimique/isotopique des travertins. Bien que des modèles décrivent l'incorporation des ions dans le réseau cristallin d'un point de vue microscopique (DePaolo, 2011; Wolthers et al., 2012), aucun ne peut s'appliquer aux carbonates « naturels ». Des expériences ont donc été menées pour répondre à ces questions.

Les expériences (plutôt que l'étude *in-situ*) permettent de séparer les différents processus évoqués ci-dessus et qui contrôlent l'enregistrement hydro-climatique. Le traitement

individuel des processus simplifie la compréhension du système « précipitation des travertins ». Il permet aussi de maîtriser tous les paramètres d'entrée du système et ainsi, de réduire le nombre d'inconnues. La modélisation en sera par conséquent facilitée car presque tous les paramètres seront contraints. Pour finir, les expériences permettent de nous affranchir de tous les effets environnementaux extérieurs tels que la biologie. Cependant, associée à une étude de laboratoire il est indispensable d'avoir une étude *in-situ* pour comprendre le fonctionnement réel du système et permettre l'établissement de la fonction « entrée » actuelle.

Pour comprendre et contraindre les réactions cinétiques, les processus contrôlant ces réactions ainsi que le rôle de ces mécanismes lors de la précipitation des travertins, nous avons réalisé des modèles à l'aide du logiciel PHREEQC version 3 (Appelo and Postma, 2005) ainsi que de nombreuses expérimentations.

Ce chapitre sera divisé en différentes sections : la première section concernera la modélisation des différents paramètres qui font varier la précipitation des travertins et par conséquent l'enregistrement de la signature géochimique. Par la suite, la section concernant les mécanismes de dégazage décrits par deux expériences sera détaillée sous forme d'un article scientifique qui sera prochainement soumis dans la revue « *Geochimical processes* » et enfin, les mécanismes de précipitation en lien avec le dégazage et ceux sans dégazage seront interprétés. Cette section permettra d'acquérir les connaissances nécessaires pour comprendre les mécanismes de précipitation des travertins de la source de l'Ours, et ainsi pouvoir modéliser les différentes réactions avec des modèles « simples » sans prendre en compte les processus à l'échelle du cristal.



## II.2 Processus contrôlant la précipitation des travertins

Le but de ce manuscrit est de comprendre les effets des conditions climatiques mais aussi des processus physico-chimiques sur la précipitation des travertins. La précipitation des travertins étant liée à un dégazage important, il est essentiel (i) d'étudier les phénomènes faisant varier le dégazage, et l'impact de celui-ci sur la précipitation, et (ii) de comprendre, outre le dégazage, quels sont les facteurs qui font varier intrinsèquement cette précipitation.

Dans ce but, de nombreux modèles, basés sur des équations définies dans la littérature, ont été réalisés sous PHREEQC, version 3 (Appelo and Potsma 2005).

Le dégazage a été modélisé avec l'équation suivante (Equation II-1):

Equation II-1

$$\frac{dCO_{2(aq)}}{dt} = -k \times (P_{CO_2}(t) - P_a)$$

Ce modèle décrit l'évolution de la fugacité du CO<sub>2</sub> (Equation II-1) jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur qui est considérée comme une valeur à l'équilibre. Dans les conditions naturelles, cette valeur d'équilibre est la pression atmosphérique (10<sup>-3,5</sup>atm) : Pa. Le terme P<sub>CO2</sub> correspond à la fugacité du CO<sub>2</sub> dans l'eau, recalculée à chaque pas de temps. Le facteur k contrôle la vitesse de réaction.

La pression partielle de CO<sub>2</sub> peut être écrite comme:  $P_{CO_2} = 10^{1.468} \times a_{CO_2}$  où 1.468 est la constante de Henry à 25°C. Cette constante est modifiée en fonction de la température souhaitée pour chaque modèle.

Pour déterminer les différents paramètres faisant varier la précipitation, le modèle de Plummer décrit en 1978 a été utilisé. Ce modèle prend en compte, à la surface de la calcite, trois réactions simultanées (équation II-2) :

Equation II-2

$$F = [k_1(H^+) + k_2(H_2CO_3) + k_3 - k_4(Ca^{2+})(HCO_3^-)] \times \frac{A}{V} \times 0,1$$

Avec les constantes suivantes :

$$\log(k_1)=0.198-444/T ; \quad \log(k_2)=2.84-2177/T ; \quad \log(k_3)=-5.86-317/T \quad \text{pour } T<298.15K;$$

$$\log(k_3)=1.1-1737/T \quad \text{pour } T>298.15K ; \quad k_4=(K_2/K_c)*[k_1+(1/(H^+))]*(k_2*(H_2CO_3)+k_3*(H_2O))]$$

Les parenthèses correspondent aux activités de chaque ion en solution. Un paramètre de « forme »,  $A/V$ , a aussi été ajouté. Il correspond à l'aire de précipitation ( $m^2$ ) sur le volume d'eau ( $m^3$ ) et est égal à l'inverse d'une hauteur d'eau. Cette hauteur d'eau qui est directement liée au débit et à la géométrie du site (Zaihua et al., 1995), rend compte de la vitesse de précipitation.

Dans les prochaines sections, les paramètres  $k$  et  $A/V$  serviront de paramètres de calage pour nos modélisations. Leur implication dans les équations de dégazage et de précipitation est décrite dans la Figure II-1. Plus ils sont importants et plus dégazage et précipitation vont être rapides.

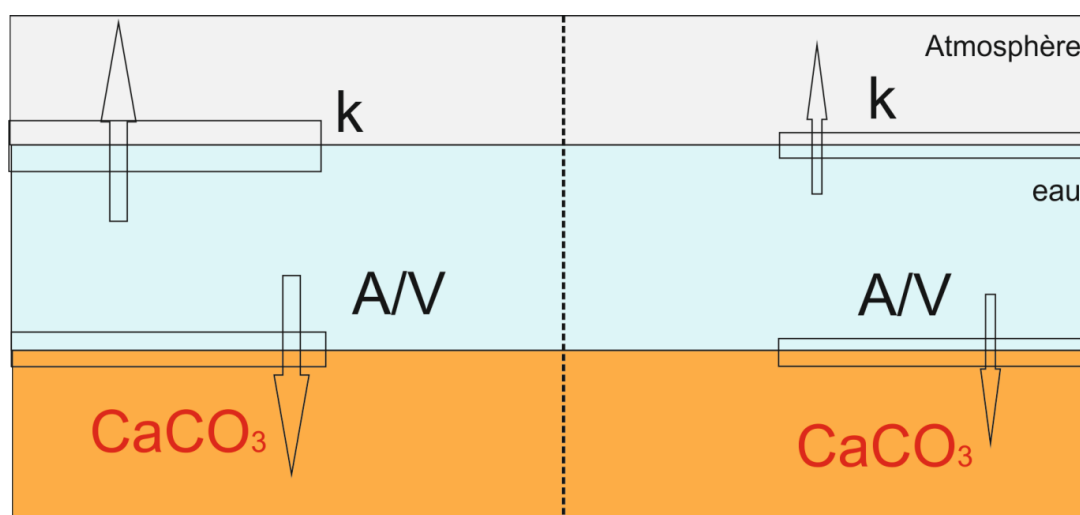


Figure II-1 Représentation schématique de l'implication des deux constantes ou paramètres de calages  $k$  (dégazage) et  $A/V$  (précipitation). Les flèches représentent le processus mis en jeu et son importance relative.

Les équations II-1 et II-2 ont été décrites dans le logiciel sous forme d'un code détaillé (Annexe 8). Pour chaque modèle, les paramètres ont été décrits dans l'ordre suivant : (i) la composition de la solution initiale est définie (SOLUTION), (ii) les différentes réactions que va subir cette solution (RATES), notamment le dégazage et la précipitation, sont détaillées, (iii) un autre code (KINETICS) est utilisé pour permettre de définir le pas de temps ainsi que les paramètres de calage  $k$  (dégazage) et  $A/V$  (précipitation), et enfin (iv) la température de réaction est également renseignée (REACTION TEMPERATURE)

Le Tableau II-1 décrit les paramètres qui sont le plus susceptibles de faire varier le dégazage et la précipitation d'un point de vue chimique et isotopique. La température, la chimie de

l'eau, la hauteur d'eau et la surface de réaction sont les principaux paramètres qui vont contrôler ces phénomènes. Pour déterminer l'impact de ces paramètres, nous les avons fait varier au sein de différents modèles (décrits ci-après) et nous avons détaillé leur(s) impact(s). Il faut cependant considérer ces modèles avec précaution car il s'agit d'équations mathématiques qui ne reflètent pas absolument tout ce qui se produit réellement *in situ* ou expérimentalement.

Dégazage		Précipitation	
Isotopes	Chimie	Isotopes	Chimie
Vitesse de dégazage	Température	Température	Température
Hauteur d'eau	Chimie ou pH ini	Temps d'équilibration eau-CID	IS ini ou IS de précipitation
Diffusion	Hauteur d'eau	Fractionnement	Hauteur d'eau
		Dégazage (vitesse)	Dégazage (vitesse)

Tableau II-1 Paramètres qui contrôlent la précipitation et le dégazage conduisant à la précipitation de carbonates.

### II.2.1 Facteurs faisant varier le dégazage

Les modèles présentés dans cette section ont été générés à partir d'une eau « neutre » (code *water* dans PHREEQC ; pH=7, conductivité électrique<sup>3</sup>=10 µS/cm) dans laquelle nous avons ajouté du CO<sub>2</sub> gazeux (REACTION) à une pression partielle importante (10<sup>-0,2</sup> atm). Sur cette eau initiale ont été effectués des changements décrits ci-après.

<sup>3</sup> CE

### II.2.1.1 Dégazage en fonction de la température : effet sur la chimie

Pour étudier l'évolution du dégazage en fonction de la température, seul ce paramètre a été modifié de 0°C à 30°C (avec un pas de 5°C) et la simulation a été faite pendant 20 min.

D'après les observations de la Figure II-2 (A et B), le système calco-carbonique évolue plus rapidement lorsque la température est élevée, c'est-à-dire que le CID et la pCO<sub>2</sub> vont diminuer plus rapidement. L'évolution du CID en fonction du pH montre une exponentielle décroissante qui dépend du temps d'équilibration. Cet équilibre est atteint légèrement plus rapidement dans le cas de températures élevées. Ici il est atteint pour un pH d'environ 4,8.

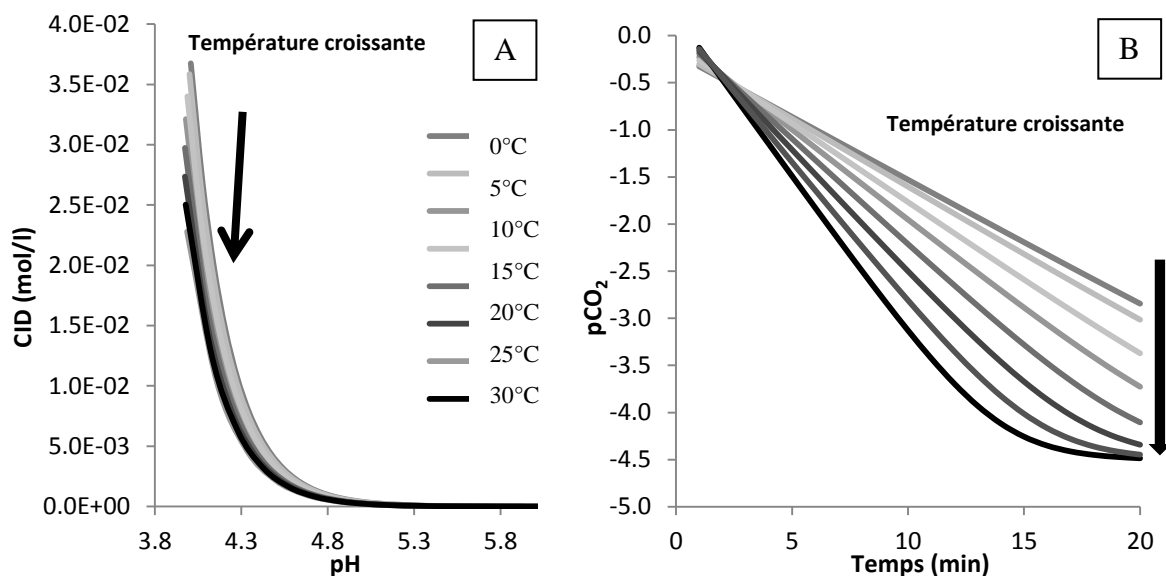


Figure II-2 A. Modélisation de l'évolution du CID vs pH à différentes températures. B. Evolution de la pCO<sub>2</sub> en fonction du temps, à différentes températures.

Les différences observées ne sont cependant pas extrêmement importantes : pour un CID égal à  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol/L la différence de pH est de 0,1-0,15 unité pH entre 0°C et 30°C et cet écart diminue au fur et à mesure de l'évolution du dégazage. Dans le cas d'un site naturel comme la source de l'Ours, pour lequel, sur les premiers mètres, les eaux ne sont pas encore à l'équilibre avec l'atmosphère, ces différences ne seront pas observables.

Les modélisations ont également montré que la pCO<sub>2</sub> initiale recalculée est plus importante dans le cas des températures élevées. La température est le seul paramètre variable, le logiciel recalculant donc un CO<sub>2</sub> dissout moins important dans le cas de températures élevées (car le

$\text{CO}_2$  est plus soluble dans l'eau à faible température). Pour la même quantité de carbone initial, une pression partielle de  $\text{CO}_2$  à l'équilibre avec ce  $\text{CO}_2$  dissout sera donc plus importante, dans le cas d'une température élevée.

### II.2.1.2 Dégazage en fonction de la température : effet sur le fractionnement isotopique

D'un point de vue isotopique, il y a une variation notable du facteur de fractionnement  $\text{CID}-\text{CO}_2$  en fonction du pH (Figure II-3 A). Pour des pH faibles (*i.e.* entre 3 et 5) et forts (*i.e.* entre 8 et 10), le facteur de fractionnement varie très lentement alors que pour les solutions proches de la neutralité, zones où les bicarbonates sont majoritaires, l'évolution est très rapide. C'est donc le fractionnement de  $\text{HCO}_3^-$  qui joue un rôle majeur sur l'évolution de ce facteur de fractionnement, et comme le montre la Figure II-3 B, c'est l'espèce qui fractionne le plus avec le  $\text{CO}_2$  (courbe pointillée noire foncée).

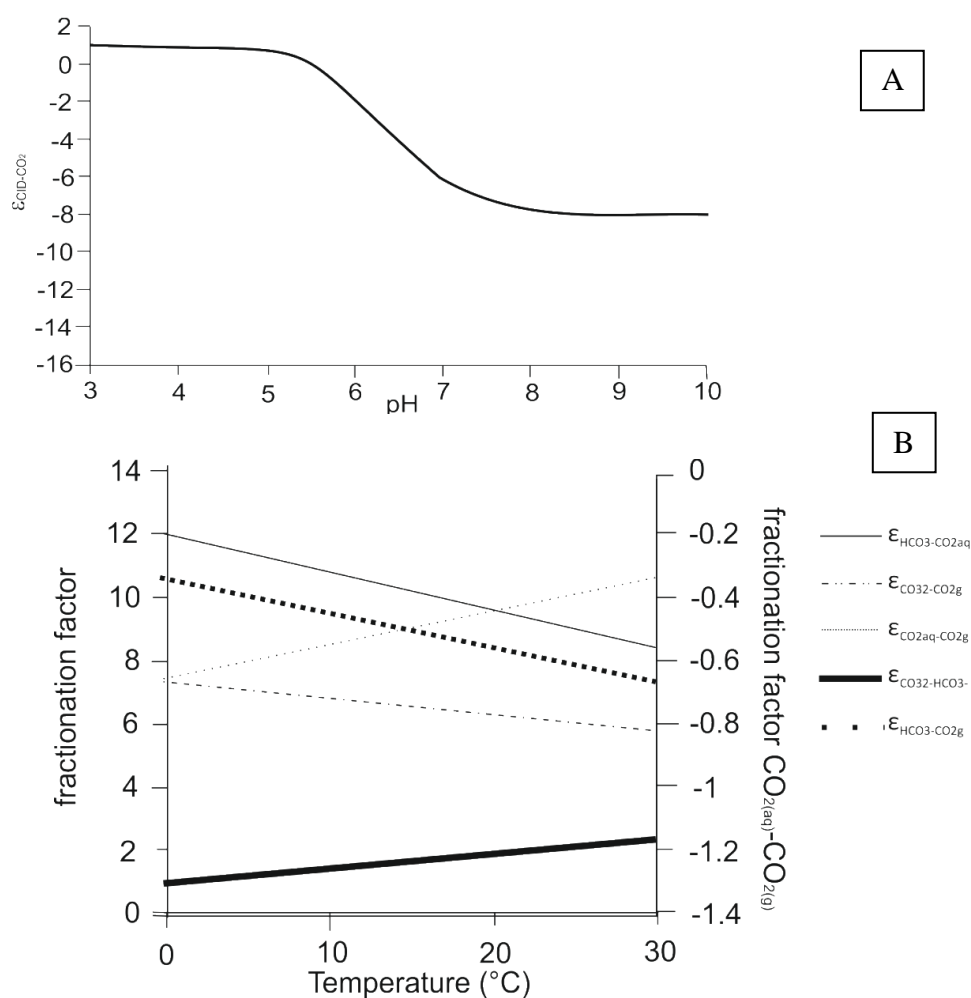


Figure II-3 A. Evolution du facteur de fractionnement  $\text{CO}_2\text{-CID}$  en fonction du pH. B. Evolution des différents facteurs de fractionnement du carbone 13 des espèces de CID en fonction de la température.

La température influe également sur le fractionnement, et ceci de façon différente pour les différents couples d'espèces chimiques (Figure II-3-A). Pour la plupart des couples d'espèces considérés, le fractionnement diminue avec la température, excepté pour le fractionnement entre le  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  et le  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , et entre  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ .

De plus, lors du passage du  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  au  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  (courbe pointillée claire, Figure II-3-B) le fractionnement est inverse, c'est-à-dire que lorsqu'il y a un fractionnement entre les deux espèces, c'est un  $\text{CO}_2$  gazeux plus enrichi qui va être formé. De ce fait, en fonction de l'espèce majoritaire en solution, cela ne va pas avoir le même impact sur l'évolution du carbone 13 du CID et du  $\text{CO}_2$  gazeux.

L'objectif du paragraphe suivant va être de comprendre les relations qui existent entre ces trois espèces de CID au moment du dégazage ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ ).

### II.2.1.3 Vitesse de dégazage et chimie initiale

Lors de cette modélisation, nous avons fait varier la pression partielle de  $\text{CO}_2$  initialement ajoutée dans la solution (entre 0,5 et 0,005 ppm), ainsi que la vitesse de dégazage ( $k = 1.10^{-5}$  et  $1.10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour une même chimie de solution initialement définie.

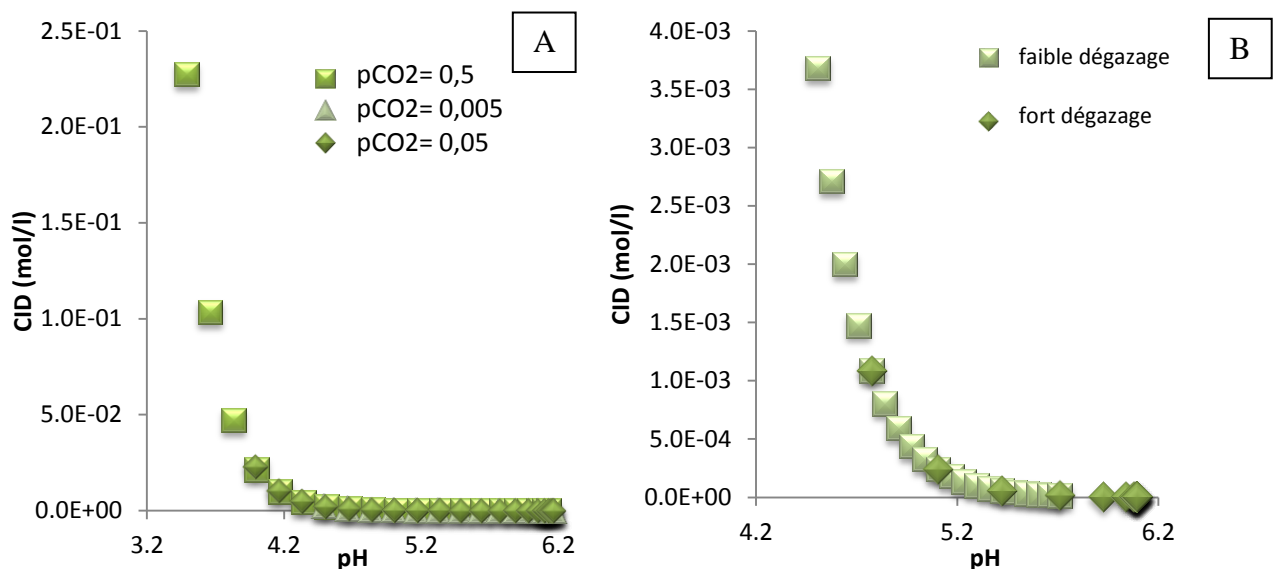


Figure II-4 Evolution CID en fonction du pH à gauche (A) l'évolution de la  $p\text{CO}_2$  et à droite de la vitesse de dégazage (B).

Lorsque la modélisation est effectuée sous PHREEQC, le temps de dégazage peut être ajusté en définissant un laps de temps sur lequel la réaction se déroule mais il est aussi possible de contrôler la vitesse des réactions en modifiant  $k$ . Cette constante va dépendre en partie de la hauteur d'eau ou de la surface d'échange avec l'atmosphère (ou avec les bulles d'azote, dans le cas d'un forçage) mais aussi de la diffusion du  $\text{CO}_2$ . Cette constante sera décrite plus en détails dans la partie « expériences de dégazage ».

Sur la Figure II-4 A, nous observons que la pression partielle de  $\text{CO}_2$  initiale ne contrôle pas l'évolution du système calco-carbonique. L'évolution CID en fonction du pH reste identique quelle que soit la  $p\text{CO}_2$  initiale, et seule la valeur initiale de carbone en solution sera modifiée.

D'autre part, la vitesse de dégazage ne va pas non plus modifier cette évolution (Figure II-4 B) puisque la pente de la courbe reste identique, quelle que soit cette vitesse.

Ce sont donc le CID initial ou le CID final dans une solution totalement dégazée qui contrôlent l'évolution du système calco-carbonique et donc la pente de la courbe CID vs pH. Ceci est représenté sur la Figure II-5 où les CID initiaux sont respectivement égaux à  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  et  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Les pentes des courbes devraient être différentes, notamment en raison de la force ionique qui est différente dans les deux cas (plus importante pour un CID élevé). Une force ionique plus élevée va avoir pour effet de ralentir les réactions car plus il y a de molécules en solution et moins deux molécules ont de probabilités de se rencontrer.

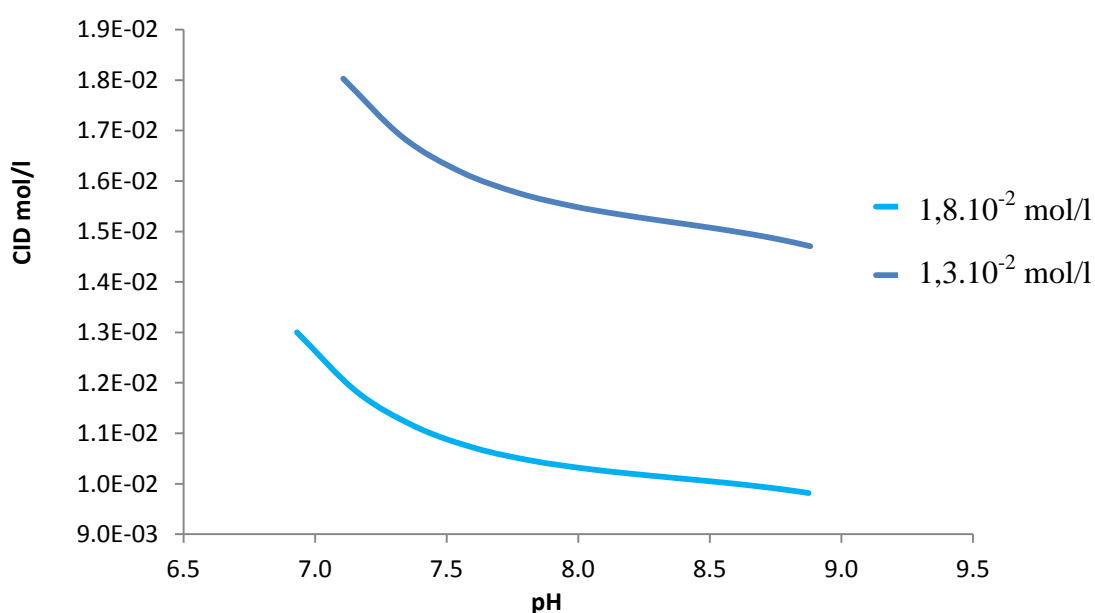


Figure II-5 Variation CID VS pH pour deux valeurs de CID initial.

L'évolution des constantes de réaction  $k_i$  pour une solution diluée peut être écrite comme étant égale à (Steinfeld et al., 1999) :

Equation II-3

$$\log k_i = \log k_0 + 1,02 z_A z_B \sqrt{I}$$

Dans l'eau à 25°C, où  $k_0$  est la constante de réaction à une dilution infinie,  $z_A$  et  $z_B$  sont les charges des ions A et B, et la force ionique  $I$  est définie telle que  $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  (avec  $c_i$  représentant les concentrations et  $z_i$ , les charges ioniques).

Ces modèles faisant varier le dégazage ont permis de montrer (i) que la température n'a qu'un faible impact (0,1 unité pH au maximum pour 30°C de différence), (ii) que la vitesse de dégazage n'a aucune influence sur l'évolution du système calco-carbonique, et (iii) que le CID initial est le principal facteur contrôlant les équilibres calco-carboniques.

## II.2.2 Facteurs faisant varier la précipitation

Dans cette partie, les impacts des différents paramètres agissant sur la précipitation (Tableau II-1) seront décrits à l'aide des équations II-1 et II-2 (cf. partie II.1)

D'après Dreybrodt et al. (1992b), la géométrie du site va contrôler la précipitation de la calcite. Lors de cette simulation, le rapport A/V (représentant la géométrie du site = 1/hauteur d'eau) a été modifié de 40 à 400 cm<sup>-1</sup> afin d'avoir une gamme de variation suffisamment large. Dans les graphiques ci-dessous, les couleurs foncées représentent des faibles hauteurs d'eau et donc des rapports A/V importants (Figures II-6 A, B, C et D). L'indice de saturation de la calcite à partir duquel la précipitation commence –et qui va donc être fonction de la présence d'inhibiteurs et de nucleus initial et qui être un autre paramètre de contrôle du système calco-carbonique- a aussi été modifié respectivement à 1,2 (Figure II-6 C et D) et 1,9 (Figure II-6 A et B). Enfin, la vitesse de dégazage est fixe et la solution initiale est celle des eaux de la source de l'Ours.



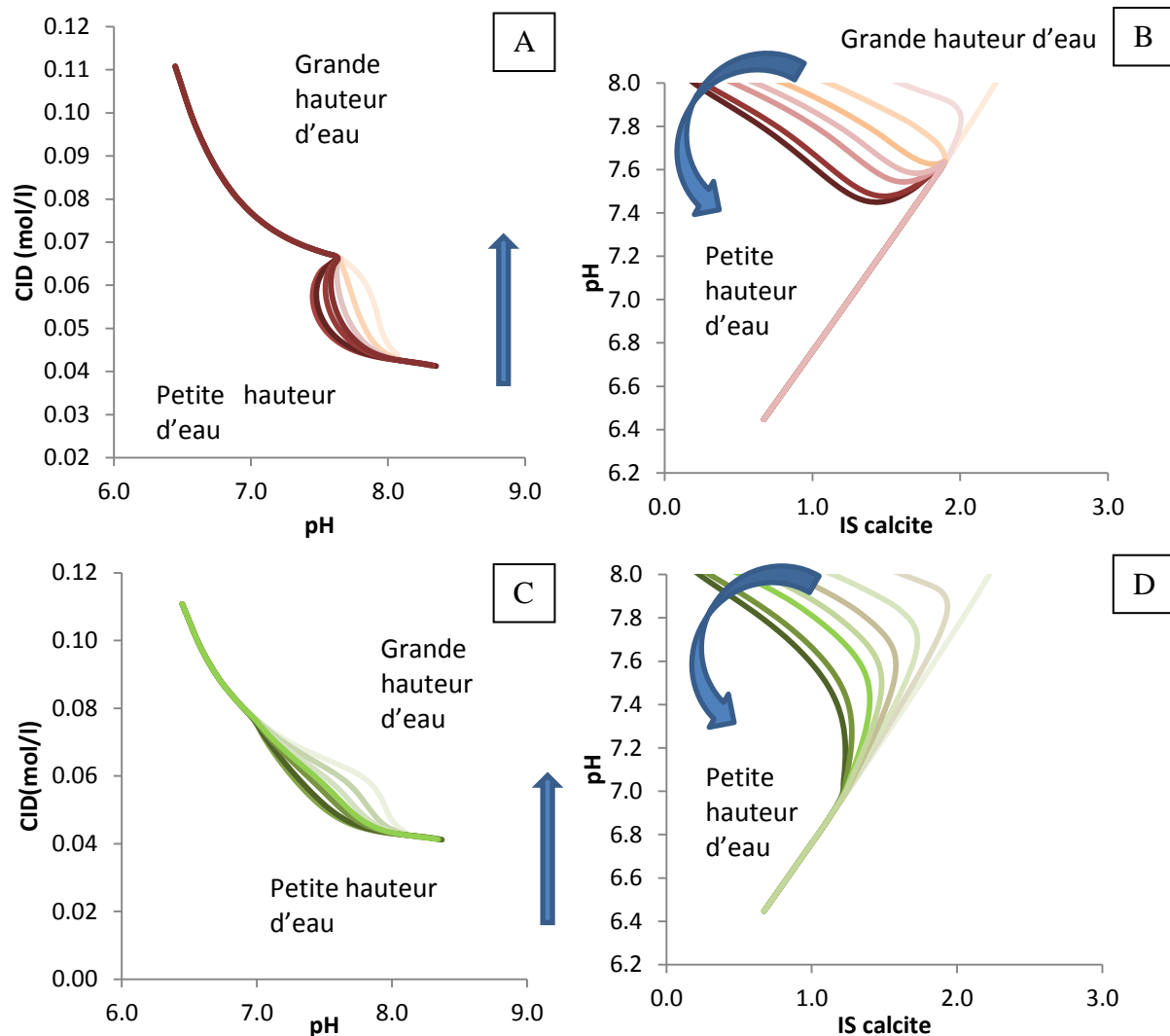


Figure II-6 A et B : évolution du CID en fonction du pH et du pH en fonction de l'IS calcite pour un IS de précipitation de 1,9 ; C et D : variation du CID en fonction du pH et du pH en fonction de l'indice de saturation, pour un IS de précipitation de 1,2. Pour tous ces graphiques, le rapport A/V évolue de 40 à 400 ( $\text{cm}^{-1}$ ). Les variations de couleurs correspondent aux différents rapports A/V modélisés.

La modification de cet IS agit très clairement sur l'évolution CID-pH (Figure II-6). En effet, pour la simulation avec un IS égal à 1,9 (A et B), et dans certains cas lorsque la précipitation est engagée, elle devient tellement importante que le pH qui augmentait régulièrement, se met à diminuer, parfois brutalement, pour augmenter de nouveau ultérieurement. L'explication de ces brusques changements est que le système (ou le modèle) a accumulé beaucoup trop de carbone et est obligé d'en utiliser une grande quantité sous forme de calcite. A cet instant, la réaction de production des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  est donc plus importante que la précipitation. Cet effet est moins visible sur la Figure II-C où l'IS de précipitation est inférieur. Pour l'IS de 1,2

(Figure II-6 C et D), il est observé un ralentissement de la précipitation plutôt qu'une inversion de la réaction.

Lors de ces simulations (Figure II-6), la modification du paramètre A/V signifie que la hauteur d'eau qui est un paramètre de contrôle important sur la précipitation de la calcite, est modifiée (Dreybrodt et al., 1992a). Cet effet est visible principalement sur les Figures II-6 B et D pour lesquelles le rapport A/V varie de 40 à 400 cm<sup>-1</sup> avec des évolutions d'IS différentes (couleurs des courbes). Ces simulations montrent donc que plus la hauteur d'eau va être importante (A/V faible), plus la précipitation va être faible et par conséquent le dégazage va être plus important.

En effet, il va y avoir une compétition entre la production de bicarbonates par le dégazage (changement de spéciation) et la consommation par la précipitation. Plus la précipitation est importante et plus un grand nombre d'ions bicarbonates va être consommé, ce qui entraîne une diminution de l'IS et/ou du pH. *A contrario*, lorsque la précipitation est moins importante, la production par changement de spéciation est dominante.

La précipitation de calcite est donc bien fortement dépendante de la géométrie du site tel que de la hauteur d'eau, la largeur de section, etc. (Dreybrodt et al., 1997). En effet, pour un IS de précipitation de 1,2 il y a un écart d'IS moyen de 0,4 pour des A/V de 40 et 400 cm<sup>-1</sup>.

#### II.2.2.1 La température

Pour étudier les variations de température et leurs impacts sur la vitesse de précipitation, trois modélisations différentes ont été effectuées, la première à 0°C, la deuxième à 5°C et la dernière à 30°C. La solution utilisée (SOLUTION) en entrée du modèle est celle de la source de l'Ours, c'est-à-dire une solution saturée vis-à-vis de la calcite (IS=0,5). Les paramètres A/V et k sont, quant à eux, fixes.

Sur les Figure II-7 A et B, nous voyons que la température a un effet marqué sur l'évolution de la concentration des ions Ca<sup>2+</sup> ainsi que sur l'évolution de l'IS<sub>calcite</sub> (pour un même pH il varie de -0,1 par 10°C). Pour un pH donné, la quantité de calcite qui aura précipité sera plus faible pour une faible température. Ceci est dû au fait que les réactions sont plus lentes pour à basse température car les constantes de réaction, thermodépendantes, y sont plus faibles en raison du ralentissement de l'activité des ions en solution.

L'évolution de l'IS<sub>calcite</sub> dépend également de la température car la solubilité de la calcite est plus importante à basse température qu'à température élevée. Pour les températures plus

élevées, le moment où la précipitation sera favorisée par rapport au dégazage (point d'inflexion des courbes, flèches bleues sur la Figure II-7 B), va se produire à un pH et à un IS plus faible. Les températures élevées favorisent plus la précipitation que le dégazage.

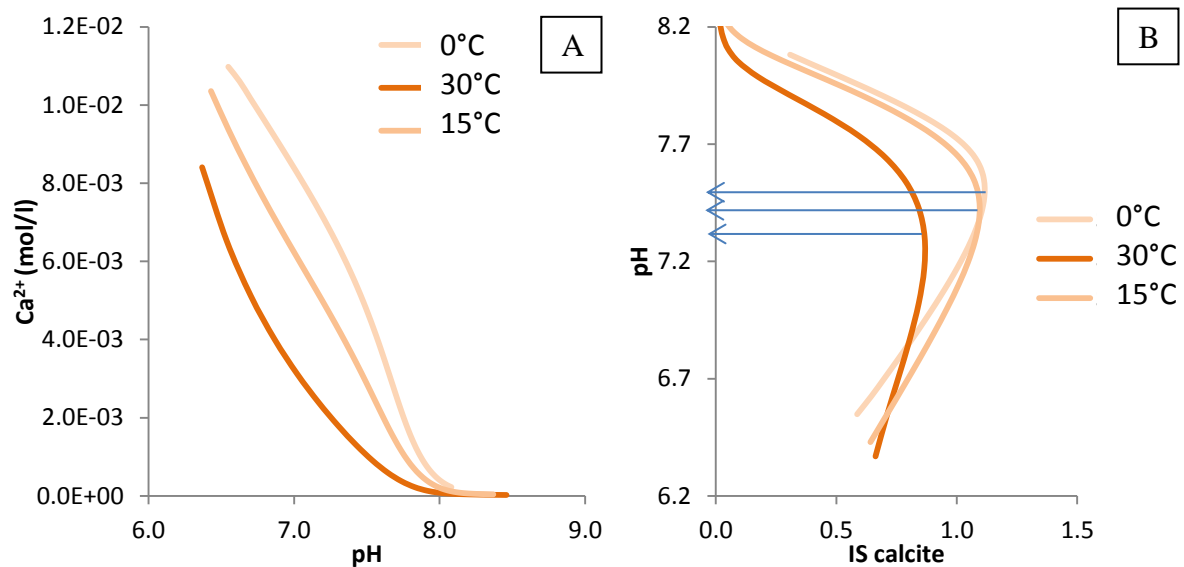


Figure II-7 A. Variation de la concentration  $[Ca^{2+}]$  en fonction du pH. B. Variation du pH en fonction de l'IS de la calcite. Ces variations sont observées pour trois températures différentes.

#### II.2.2.2 pH (variation $pCO_2$ initiale et $IS_{calcite}$ de début de précipitation)

La simulation a été effectuée à 20°C avec les eaux de la source de l'Ours pour lesquelles nous avons modifié, dans un premier temps, l'IS de précipitation puis le pH initial. Les paramètres A/V et k sont restés fixes.

La Figure II-8 A de l'évolution du  $Ca^{2+}$  en fonction du pH confirme bien le fait que l'IS de précipitation va agir sur la vitesse de précipitation jusqu'à atteindre une certaine concentration en  $Ca^{2+}$  qui correspond au point où les deux courbes se rejoignent.

Pour faire varier l'IS de la solution (Figure II-8 B et C), nous avons uniquement modifié le pH, ce qui permet de contrôler la spéciation des espèces de carbone en solution. Nous aurions pu modifier la quantité de calcium initiale mais cela aurait également modifié la quantité de calcite qui précipite.

Plus l'IS de départ est élevé, plus la précipitation va être favorisée par rapport au dégazage, impliquant donc que le maximum de précipitation est atteint plus tôt (pH plus faible). Ce

processus est dû au principe de nucléation qui est possible uniquement à partir d'un certain indice de saturation. Pour un faible indice de saturation, il y a moins de calcite qui va précipiter initialement. Ensuite le pH va augmenter avec le dégazage jusqu'à un maximum de taux de précipitation. Ce maximum de taux de précipitation est ensuite suivi par une décroissance de l'IS. Avec un fort IS initial, le maximum de taux précipitation est atteint plus rapidement.

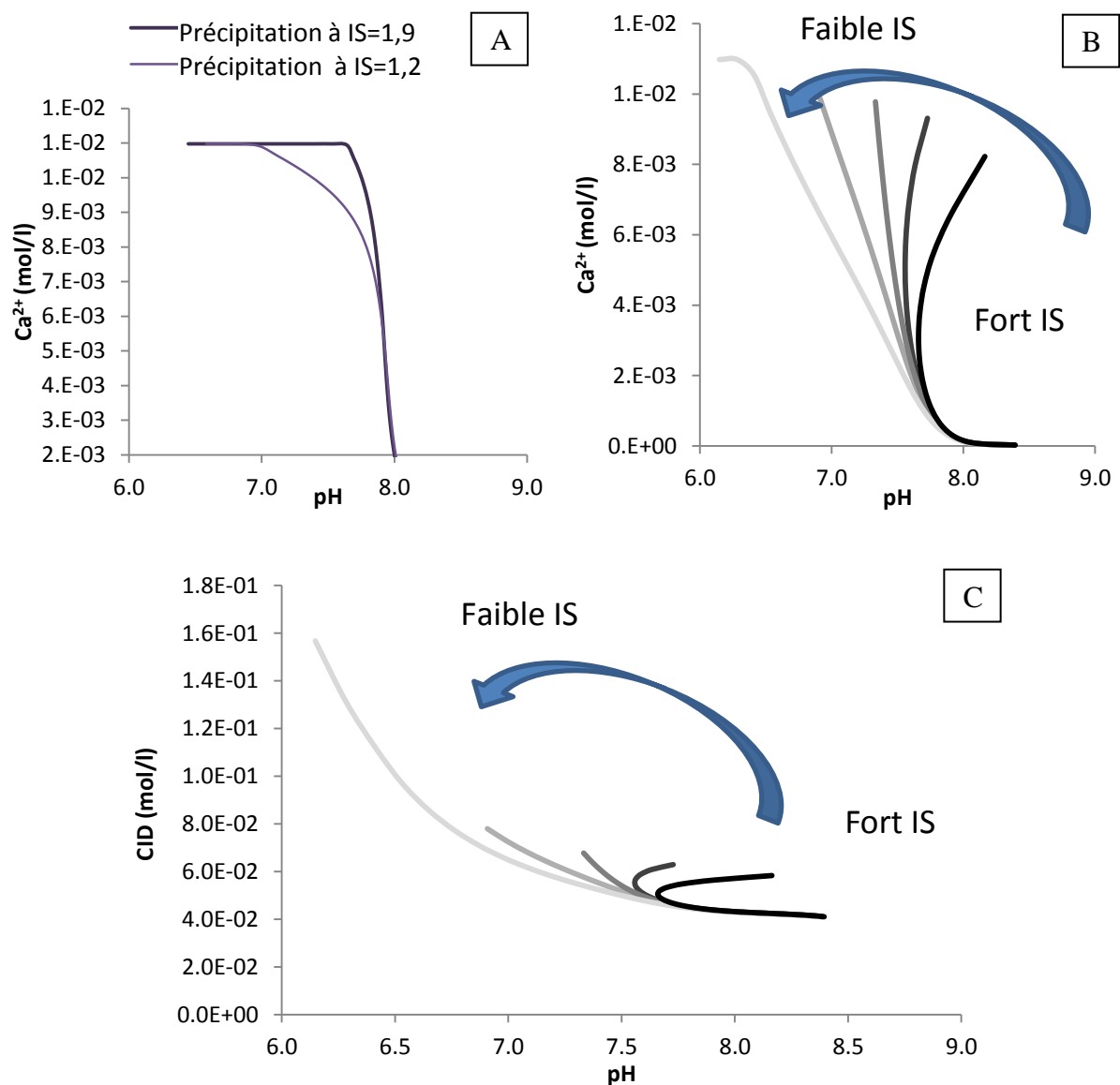


Figure II-8 A. Variation du  $[Ca^{2+}]$  en fonction du pH avec deux indices de précipitation différents. B. Variation de  $[Ca^{2+}]$  en fonction du pH pour différents indices de saturation de début de précipitation. C. Variations du CID en fonction du pH avec différents indices de saturations initiaux.

### II.2.2.3 Vitesse de dégazage (facteur k)

Dans cette dernière modélisation, la chimie initiale n'a pas été modifiée mais uniquement le facteur k de l'équation II-1, fixé à  $5.10^{-4}$  puis à  $5.10^{-5}$ .

La vitesse de dégazage va également impacter la précipitation. La conversion de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en  $\text{HCO}_3^-$  étant plus rapide lors de forte vitesse de dégazage, l'IS va augmenter plus rapidement pour une forte vitesse de dégazage. C'est ce que l'on voit sur la Figure II-9 A. Le dégazage étant plus important, l'IS qu'il faut atteindre pour que la consommation d'ions bicarbonates surpasse leur production (point d'inflexion des courbes) va être plus élevé. Si le dégazage est lent et que le taux de précipitation ne change pas, pour un pH donné, il va y avoir plus d'ion calcium disponible pour s'apparier au  $\text{CO}_3^{2-}$  pour former de la calcite. Le dégazage va donc être le processus dominant de contrôle du pH.

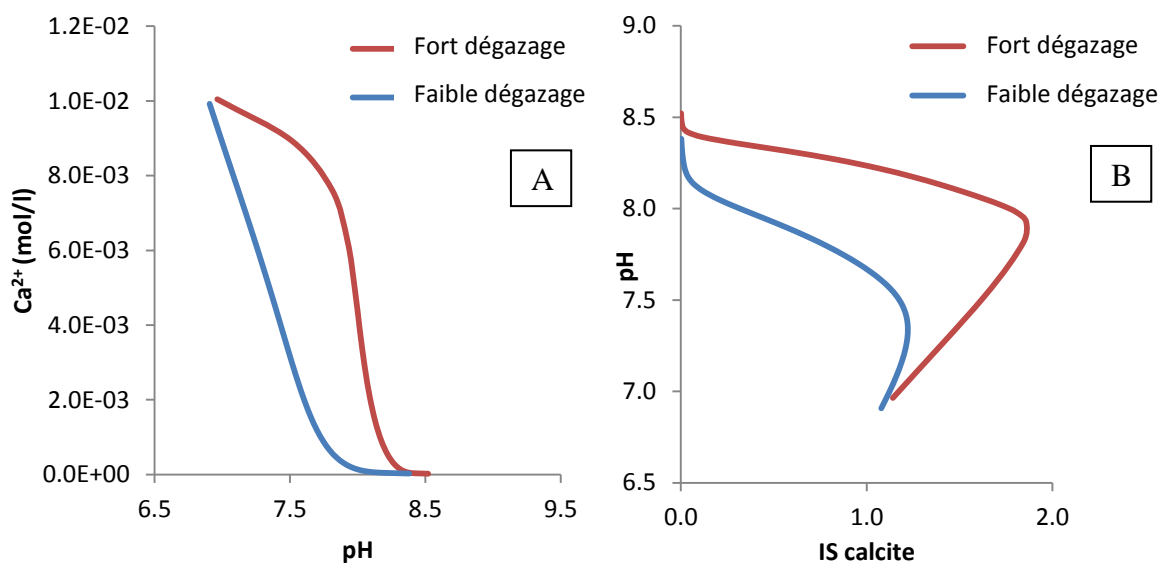


Figure II-9 Variation de la vitesse de dégazage sur l'évolution de  $[\text{Ca}^{2+}]$  (A) et du pH (B).

Cet effet est aussi visible sur les graphiques suivants (Figure II-10). Pour un fort dégazage, la quantité de carbone entrant dans la composition du  $\text{CO}_2$  gaz est plus importante et donc la quantité de carbone disponible pour former la calcite est plus faible (Figure II-10 A, courbes pleines).

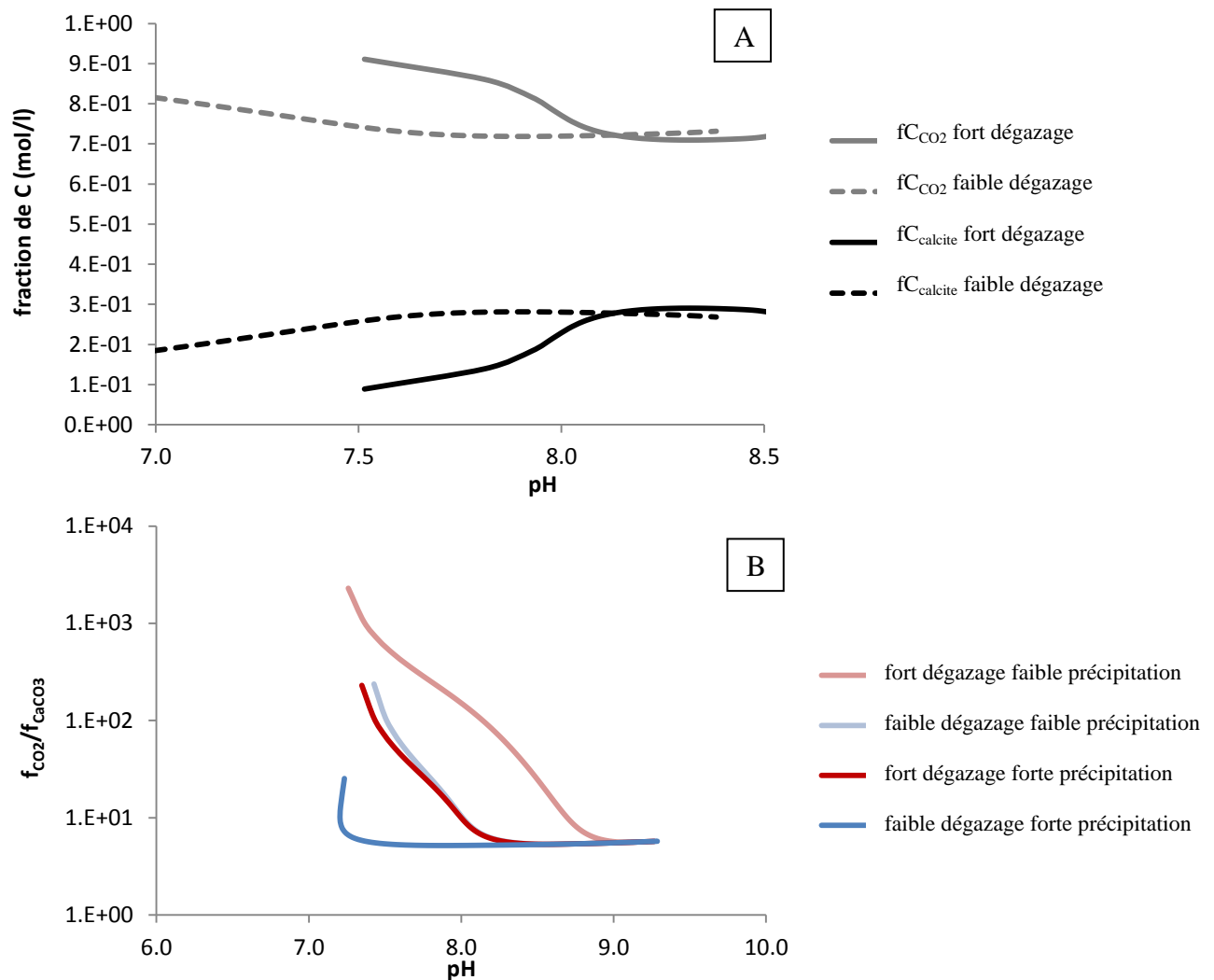


Figure II-10 A. Variation des fractions de carbone s'insérant dans le CO<sub>2</sub> et dans la calcite. Les droites pointillées représentent la faible vitesse de dégazage avec en gris, le CO<sub>2</sub> et en noir la calcite. Les droites pleines représentent le fort dégazage. B. Rapport des fractions de carbone allant dans le CO<sub>2</sub> et dans la calcite. En rouge les fortes vitesses de dégazage et en bleu les faibles. La couleur la plus claire correspond au faible rapport A/V et la plus foncée, au grand rapport A/V.

Si le rapport A/V est décroissant, *i.e.* si la précipitation est moins rapide, le rapport de la fraction de carbone utile à la précipitation divisée par la fraction de carbone utile au dégazage est plus petit. Ceci indique que la variation de la quantité de carbone va dépendre respectivement du taux de précipitation et de dégazage : plus la précipitation de calcite est importante, moins le dégazage va l'être. Le taux de précipitation contrôle donc la fraction de carbone disponible pour le dégazage et vice-versa. De plus, nous pouvons voir que ces deux paramètres  $k$  et A/V ont le même impact sur la quantité de carbone disponible pour d'une part, le dégazage et d'autre part, la précipitation (Figure II-10 B). En effet, il y a un facteur 10 entre chaque modélisation pour les deux paramètres (courbe rouge claire :  $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et

$A/V=40 \text{ m}^{-1}$  courbe rouge foncée :  $k=5.10^{-4} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  et  $A/V=400 \text{ m}^{-1}$  ; courbe bleue foncée :  $k=5.10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  et  $A/V=40 \text{ m}^{-1}$  ; courbe bleue claire :  $k=5.10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  et  $A/V=400 \text{ m}^{-1}$ ) et nous voyons que, pour un fort dégazage, les deux courbes correspondant à un rapport  $A/V$  élevé et à un rapport  $A/V$  faible sont quasi-équivalentes (Figure II-10 A et B). De ce fait, ces paramètres agissent de la même façon sur l'évolution de la chimie de la solution.

Dans le cas d'un fractionnement isotopique du carbone 13, la signature isotopique de la calcite sera différente en fonction du processus dominant en solution. En effet, le fractionnement  $\text{HCO}_3^-/\text{calcite}$  est très faible alors que le fractionnement  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$  est beaucoup plus important et à tendance à enrichir le CID en carbone 13. S'il suit une distillation de Rayleigh, le carbone 13 du CID va donc s'enrichir d'autant plus rapidement que la fraction de carbone qui s'échappe avec le  $\text{CO}_2$  est plus importante.

Ainsi, ces modèles confirment l'influence de la température, de l'indice de saturation initial et de la hauteur d'eau sur la précipitation. Tous ces processus étant inter-reliés

### II.2.3 Isotopes

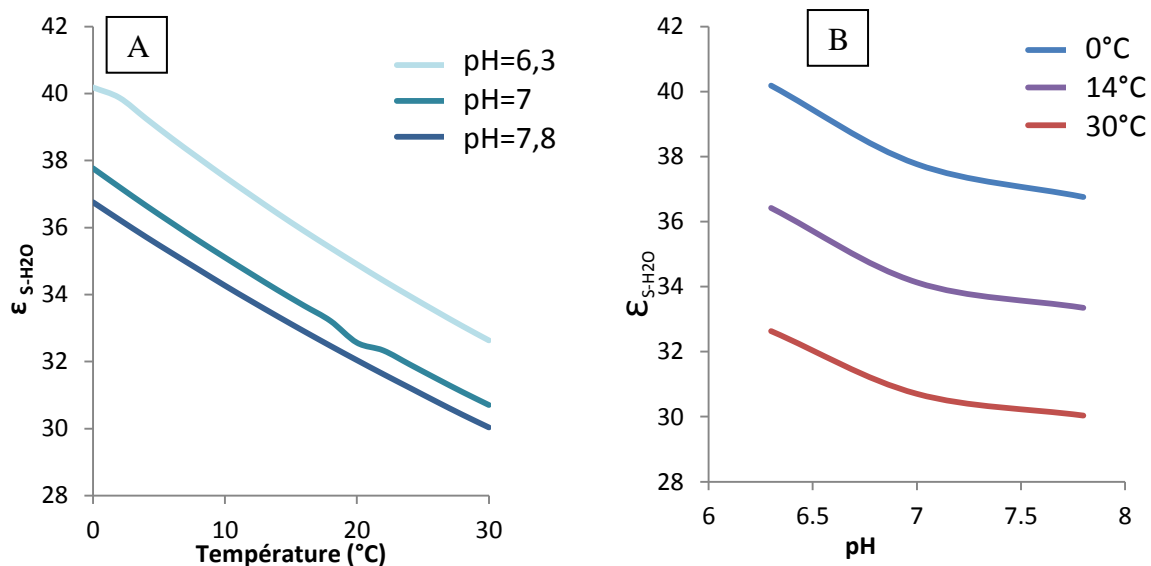


Figure II-11 Variation du facteur de fractionnement de l'oxygène 18 CID-H<sub>2</sub>O en fonction de la température (A) et du pH (B).

Dans cette partie, une attention particulière a été portée au fractionnement de l'oxygène 18 entre le CID et l'eau. En effet, selon Watkins et coauteurs en 2012, c'est ce fractionnement qui contrôle la signature isotopique de la calcite qui précipite. L'évolution de ce facteur de fractionnement entre le CID et l'eau pour l'oxygène 18 a donc été calculé (Figure II-11) à l'aide de la feuille Excel proposée par Zeebe (2007) avec trois pH différents (6.3, 7 et 7.8) et pour des températures variant de 0°C à 30°C.

Ce facteur de fractionnement est dépendant du pH et de la température (Figure II-11 A et B). Pour une même température, le facteur d'enrichissement va être d'autant plus important que le pH sera faible. Pour un écart de pH de 1,5 unité pH, la différence de fractionnement est de 3‰. Et pour un écart de 30°C à même pH, l'écart de facteur d'enrichissement sera de 7‰. Dans le cas d'un équilibre entre les espèces de CID et l'eau, ceci peut modifier la signature de chaque espèce et donc modifier la température déterminée à l'aide des équations de thermodépendance. Cependant, dans le cas des eaux de la source de l'Ours ou des expérimentations en laboratoire, les réactions sont tellement rapides que l'équilibre est loin d'être atteint.

Pour vérifier cela, un temps d'équilibration  $\tau^{-1}$  en fonction du CID, de la température (Figure II-12) et des constantes de réaction ( $k_{+2}$  et  $k_{+4}$ ) a été calculé (Equation II-4 ; Uchikawa and Zeebe (2012)) :

**Equation II-4**

$$\tau^{-1} = \frac{1}{2} \times (k_{+2} + k_{+4}(OH^{-})) \times \left[ 1 + \frac{[CO_2]}{CID} \left( 1 + \left( \frac{2}{3} \times \frac{[CO_2]}{CID} \right) + \left( \frac{[CO_2]}{CID} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Nous observons (Figure II-12) que ce temps d'équilibration évolue sur des temps importants, soit entre 80 minutes pour les températures élevées et 1000 minutes pour les faibles températures. L'équilibre est donc plus difficilement atteint pour les faibles températures. Les réactions de dégazage ou de précipitation étant au contraire très rapides, l'équilibre isotopique n'est pas atteint entre les espèces de carbone inorganique dissous et l'eau dans de nombreux cas naturels. Pour une source où les circulations sont rapides, le temps de dégazage est de quelques minutes.

Le temps requis pour atteindre l'équilibre isotopique de l'oxygène 18 entre le CID et l'eau va dépendre des constantes de réaction thermodépendantes et de la spéciation du CID. Lui-même



varie en fonction de la température, la salinité et du pH. Pour une solution où  $\text{HCO}_3^-$  est dominant, le temps pour atteindre l'équilibre total est de l'ordre de plusieurs heures à plusieurs jours, et pour une solution à dominance de  $\text{CO}_3^{2-}$ , il est de l'ordre du mois à plusieurs années.

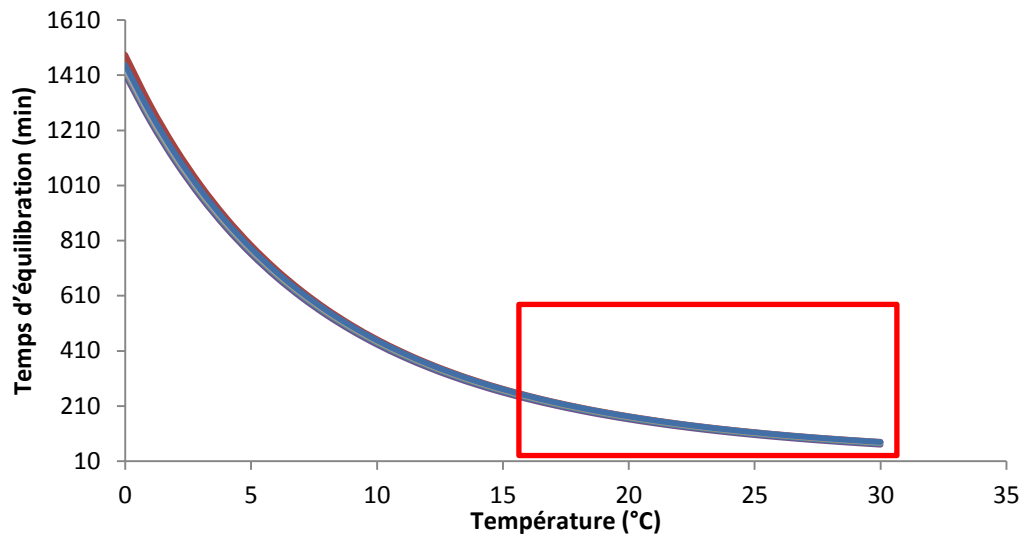


Figure II-12 Calcul du temps d'équilibration de l'oxygène 18 CID-H<sub>2</sub>O en fonction de la température.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il est possible de décrire l'évolution de la teneur en carbone 13, que ce soit lors d'un dégazage ou d'une précipitation (Mickler et al., 2006), avec une distillation de Rayleigh dépendante des différentes fractions de carbone:

$$\delta_{CID} = d_{ini} + (\epsilon_{CID-CO_2} \times f_{CO_2} + \epsilon_{CID-calc} \times f_{calc}) \times \ln f \quad \text{Equation II-5}$$

Avec  $\delta_{CID}$ , la signature en carbone 13 du CID,  $d_{ini}$ , le ratio initial de carbone,  $\epsilon_{CID-CO_2}$  et  $\epsilon_{CID-calc}$ , les facteurs d'enrichissement,  $f_{CO_2}$  et  $f_{calc}$ , les fractions de carbone, et  $\ln f$ , la fraction de carbone résiduelle.

En fonction des auteurs, les avis divergent concernant le facteur de fractionnement  $\text{HCO}_3^-$  calcite, sa thermo-dépendance ou non, et du fait qu'il ne soit pas toujours dépendant de la cinétique. Les travaux de Deines et coauteurs (1974) et de Romanek et coauteurs (1992) montrent que ce facteur n'est pas thermodépendant alors que Mook en 2000 montre un enrichissement de 1,2‰ pour un écart de température de 20°C, ce qui correspond aux écarts de températures dans les systèmes naturels.

## II.2.4 Validation des modèles

Pour vérifier si toutes ces théories s'appliquent à des cas concrets, des expérimentations ont donc été menées. Les résultats sont décrits dans les parties suivantes.

### II.2.4.1 Expérience de dégazage

Cette partie sera présentée sous la forme d'un projet d'article scientifique. Cet article sera soumis en 2016. Le but de ces expérimentations n'est pas de reproduire à l'identique une eau à partir de laquelle les travertins précipitent, mais « d'isoler » un paramètre pour mieux le comprendre et le contraindre. C'est pourquoi la composition des solutions choisies est simplifiée.

Le principe de ces expériences est de déterminer l'effet d'un dégazage important sur l'évolution du système calco-carbonique et sur le fractionnement isotopique du carbone 13, lors du passage d'un état de déséquilibre à un état d'équilibre. Pour ce faire, deux séries d'expériences ont été menées et vont être présentées dans le manuscrit ci-dessous : (i) avec uniquement de l'eau distillée et du  $\text{CO}_2$ , pour obtenir un faible pH, (ii) avec de l'eau, du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{NaHCO}_3$  pour avoir un pH neutre. Le dégazage, forcé par bullage d'azote gazeux, figure les variations des conditions extérieures (composition de l'atmosphère, température, etc.) qui sont susceptibles de faire varier la vitesse de dégazage. Les résultats seront donc présentés sous forme d'un manuscrit d'article qui sera soumis prochainement dans « *Geochemical processes* ». Dans ce manuscrit, sera présentée une modélisation de l'évolution du système calco-carbonique à l'aide de l'équation II-1. Grâce à cette équation et selon les différentes expérimentations, la constante  $k$  sera définie et comparée. D'un point de vue isotopique, la première approche sera de caler une équation de distillation de Rayleigh en modifiant le facteur de fractionnement et de comparer les valeurs obtenues avec ce calage à la moyenne des facteurs de fractionnement à l'équilibre. Pour finir, une modélisation sera réalisée à l'aide des coefficients de diffusion des trois espèces de CID. Cette première approche, permettra de répondre à la question sur la rééquilibration des espèces de CID d'un point de vue isotopique. Ce dernier modèle devra cependant être amélioré afin de comprendre les échanges isotopiques entre les trois espèces de CID.

Une autre expérience, suivant le même principe, a été menée sur une eau minérale avec une composition proche de celle des eaux de la source de l'Ours. Cette expérience servira de point de comparaison et permettra de savoir si les théories définies sur les eaux déminéralisées sont applicables à des eaux naturelles.

#### II.2.4.2 Expérience de précipitation

Après avoir étudié les mécanismes de dégazage, nous avons entrepris de comprendre l'impact de ce dégazage sur la précipitation. Pour cela, des expérimentations ont été réalisées. Le premier objectif des expériences avec dégazage et précipitation est d'étudier l'effet de la vitesse de dégazage sur les mécanismes de précipitation et sur la signature isotopique de la calcite. L'autre objectif est de faire des comparaisons entre deux températures de précipitation (2°C et 20°C qui sont les températures extrêmes mesurées sur les eaux de la Source de l'Ours, Chapitre 3). Comme pour les eaux de la source de l'Ours, la quantité de CO<sub>2</sub> injectée va être importante, et comme pour les systèmes naturels, la vitesse de dégazage et la température vont varier.

De plus, nous avons voulu (i) savoir comment la signature isotopique est affectée par l'absence de dégazage, et également (ii) connaître l'effet de la variation de l'indice de saturation à la fois sur la quantité de calcite qui précipite et sur la signature isotopique. Pour cela, nous avons donc réalisé des expériences sans dégazage mais avec précipitation. Les indices de saturation utilisés sont proches de ceux observés *in-situ*.

### **II.3 Effect of the fast degassing on carbonate precipitation: application for travertine isotopic-based climatic reconstructions.**

---

Auteurs :

Léonora Fleurent, Florent Barbecot, Elisabeth Gibert-Brunet, Marina Gillon, Aurélie Noret, Marc Massault

Abstract: The comprehension of the degassing processes is a key to understand the mechanism of travertine precipitation. Travertine precipitation is driven by the kinetic of degassing and the isotopic composition will depend on it. To determine the impact of high degassing on the carbonate system and the isotopic evolution experiments were conducted on two types of water: low pH water and neutral pH water. These two types of water were degassed with two flow rate of injection of gaseous nitrogen and sampled at different time steps. This method allows us to obtain the evolution of a degassing solution from a kinetic to equilibrium phase. We have seen in these experiments that the evolution of the carbonate system was faster than the rate of the degassing forced by the nitrogen gas (faster than in nature with a simple balance with a partial pressure atmospheric CO<sub>2</sub>). The re-equilibration of dissolved inorganic carbon species to the carbon 13 and 12 is also faster than the degassing. However, the isotopic signature of CO<sub>2</sub> will depend on the injection rate of nitrogen and will follow an inverse trend compared to the  $\delta^{13}\text{C}$  CID. This can be explained by the fact that the degassing is controlled by diffusion and that it is essentially the aqueous CO<sub>2</sub> that will give gaseous CO<sub>2</sub>. Indeed, the aqueous gives a CO<sub>2</sub> enriched gaseous CO<sub>2</sub>, this fact should be impoverished.

### II.3.1 Introduction

For more than 50 years, the isotopic ratio of carbon 13 and oxygen 18 content in fossil carbonates, such as travertine, have been widely used in multiproxy analyses for past environmental reconstructions (Gonfiantini et al., 1968; Kele et al., 2008; Kele et al., 2011; Sun et al., 2014a; Udowski et al., 1978; Yan et al., 2012). However, other factors than climatic conditions can control the isotopic fractionation and thus the isotopic content of travertine (i) kinetic isotope fractionation that influence both the isotopic composition of the degassed  $\text{CO}_2$ , and of carbonate minerals that precipitate from partially degassed solutions (Choi et al., 1998), (ii) hydrogeochemical system composition, through  $\text{HCO}_3^-$  concentration and thus the pH, as well as the relative exchange between the different species of dissolved carbon (Zeebe et al., 1999), (iii) precipitation rate and (iv) degassing processes (Beck et al., 2005b; Dietzel et al., 2009; Kim et al., 2006; Kim and O'Neil, 1997). A detailed knowledge of the isotopic signal acquisition in travertine is firstly needed to avoid error on travertine-based climatic reconstructions.

In-situ investigations often involve monitoring a set of parameters that are too large and too complex to fully understand entirely the functioning of the system. Therefore, laboratory experiments have been focusing on a few set of parameters. A wide number of studies have been conducted on  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  equilibrium fractionation during carbonate precipitation (Beck et al., 2005a; Dietzel et al., 2009; Gabitov et al., 2012; Jimenez-Lopez et al., 2001; Watkins et al., 2013). However, very few authors have looked at kinetic isotope fractionation mechanisms involving the carbon system during a major degassing leading to the precipitation of carbonates. To-date, a complete quantitative understanding of the kinetic isotope fractionations that follow  $\text{CO}_2$  degassing from aqueous solutions has not been presented. Some model studies involving isotope fractionation have been built on speleothems (Romanov et al., 2008; Wiedner et al., 2008), none exists on travertine.

This paper will be focusing on the repartition of dissolved carbon species in degassing solution under different degassing speed and pH state using innovating experimental method and model to study  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  variations in water,  $\text{CO}_2$  and calcite.

This paper will be divided in two separate sections. In a first section will present a state of the art of what is currently known about chemical and isotopic fractionation and kinetic effects. We will do the experimentation on a second part and describe the model in a third part. In fact, the objective of this study is to find a model describing the evolution of carbonate system

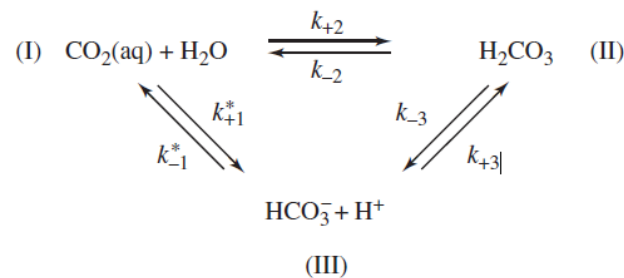
and quantifying the different reactions occurring between the three DIC species as well as their respective implication in degassing processes. In isotopic point of view, we will determine the fractionation factor between gases and dissolved inorganic carbon (DIC) species during a rapid degassing such as for the one that occurs during travertine precipitation. Then, we will try to determine the impact of the speciation of DIC members on this fractionation factor by doing a Rayleigh model.

## II.3.2 Theoretical background

### II.3.2.1 Chemistry

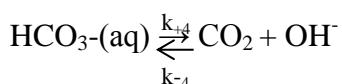
Inorganic carbon in aqueous solutions is predominantly present in three forms:  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$ . The fourth compound, the so-called true carbonic acid ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), constitutes less than 0.1% of the total dissolved inorganic carbon (DIC) and is therefore generally added to the  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  pool, thus defining the  $\text{CO}_2$  end-member as the sum of  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  and  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

The degassing of  $\text{CO}_2$  from aqueous solutions occurs through bicarbonate dehydration or hydration of  $\text{CO}_2$  with this following scheme, where  $k$  is the kinetic rate constant.



These reactions occur at low pH (between 2 and 7), whereas bicarbonate deshydroxylation starts to occur at higher pH (Equation II-6).

#### Equation II-6

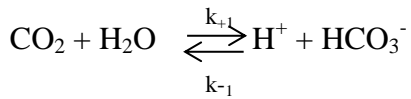


Therefore, in our study, we will only consider the hydration (Equation II-6) of carbon dioxide, for the low pH experimentation (pH between 4 and 7). For the experimentation, at neutral pH (6-8) the equation II-5 will also be considered.

We also consider that the reaction between (II) and (III) is practically instantaneous and thus that the equilibrium can be assumed (Ho and Sturtevant, 1963; Johnson, 1982). So, on the

opposite to reactions (I)-(II) and (I)-(III), the only quantity measurable are the constants rate, of the following overall reaction (Equation II-7):

Equation II-7



$$K_1 = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} = \frac{k_{+4}}{k_{-4}} K_w$$

The rates constant are the sum of the rate of each reaction:  $k_{+1} = k_{+1}^* + k_{+2}$  and  $k_{-1} = k_{-1}^* + \frac{k_{-2}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^*}$

where  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^*$  is the dissociation constant of carbonic acid:  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^* = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$

Since the constant  $k_{+1}^*$  is hundreds of magnitude higher than  $k_{+3}$  (Johnson, 1982) the second step of the decomposition of carbonic acid:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$ ; is the rate limiting during  $\text{HCO}_3^-$  dehydration and thus the one controlling kinetic isotope effect. The transition between  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  and  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  is diffusion-controlled and therefore, quite slow. Therefore, this reaction is slower than these in solution.

In this case, the comprehension of the molar diffusion is essential since it drives the kinetic degassing of  $\text{CO}_2$ . According to the Fick law, the net flux of gas,  $F$ , through a unit surface area is described on equation II-8:

Equation II-8

$$F = -D \frac{dC}{dx}$$

with:  $D$ , the diffusion coefficient,  $dC$ , the gradient concentration and  $dx$ , the distance between those reactions.

The time step of the chemical reaction in solution, during degassing is of the order of seconds (Zeebe et al., 1999), depending on pH. This time step shall serve to decide whether equilibrium or disequilibrium reaction of the carbonate system should be considered. Such a kinetic effect complicates the interpretation of the isotopic signals because the reactions are not completely unidirectional.

### II.3.2.2 Isotopic system

In the case of isotopes, we do have to consider two compartments (equation II-9 and 10):

**Equation II-9**



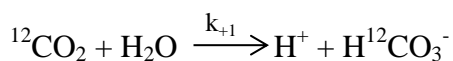
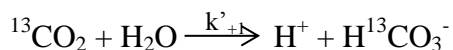
**Equation II-10**



There are no direct reactions between these  $^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}$  compartments since each isotope is due to isotope conservation. The chemical coupling of both systems is driven by the chemical reactions of every single carbon compound with  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$ , conducting to the equilibrium within each compartment itself leading to specific isotopic fractionation. In such as case, each compartment will react with its own kinetic effect.

Knowing that kinetic isotope effects in chemical reactions occur when reaction rates of the reaction, involving the heavy and light isotope are different, the equilibrium fractionation is equal to the difference between the backward and forward reaction which have different reaction rates. Considering for example the hydration of  $\text{CO}_2$  only, the reactions involving  $^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}$  are equation II-11 and 12, respectively:

**Equation II-11 an II-12**



The kinetic isotope effect of these reactions is expressed by the ratio  $k_{+1}/k'_{+1}$

The kinetic isotope effect of the backward reaction may thus be calculated from equilibrium fractionation as follow:

**Equation II-13**

$$\frac{k_{-1}}{k'_{-1}} = \alpha_{(\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2)} \frac{k_{+1}}{k'_{+1}}$$



In the case of degassing over imposed hydration, it is more complicated because the equilibrium fractionation factor between DIC and gaseous  $\text{CO}_2$  depends on proportions of the three DIC species that in turn depend on pH (Clark and Fritz, 1997b).

The isotopic exchange between aqueous and gaseous  $\text{CO}_2$  under equilibrium has been studied in details by Szaran (1998) with different experimental procedures and compared to other studies (Turner, 1982; Vogel et al., 1970; Zhang et al., 1995). Szaran and co-authors highlight an enrichment of gaseous carbon dioxide by  $1.03 \pm 0.02 \text{ ‰}$  in comparison to the dissolved  $\text{CO}_2$ . The relative enrichment of the three DIC species is represented on the Figure II-13. Previous determination of the fractionation factor of carbon 13 between bicarbonates and  $\text{CO}_2$  gas is equal to  $7.25 \text{ ‰}$  at  $25^\circ\text{C}$  (Zhang et al., 1995).

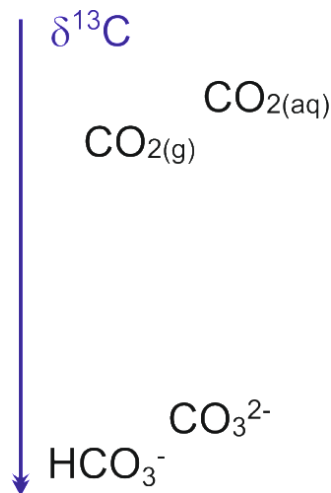


Figure II-13 Relative enrichment in carbon 13 of the DIC species

### II.3.3 Materials and methods

Specific laboratory tests were conducted in a semi closed system in order to understand the processes occurring between  $\text{CO}_2$ -enriched water, gas, and related travertine.

These laboratory tests allowed us to both describe the evolution of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values in water during a rapid degassing and determinate the fractionation factor between gas and water for different pH, leading to the understanding of the role of carbonate speciation.

For the first step of our experimentations (Figure II-14), we only considered the degassing, *i.e.* no precipitation allowed, by making two synthetic solutions with distilled water (i) at low pH (4-7) and  $\text{CO}_2$  at saturation and (ii) at neutral pH,  $\text{CO}_2$  at saturation, and with addition of 1

mole of  $\text{NaHCO}_3$ . After the injection of  $\text{CO}_2$ , the water was equilibrated during 48h, in order to reach chemical and isotopic equilibrium in the solution as well as between the solution and the headspace. Before starting, an aliquot of each solution was sampled in order to ensure that the chemical composition is equivalent at the beginning of each experiment. The  $\text{pCO}_2$  was measured all along these experiments using a gas analyzer Licor.

The degassing was forced with a  $\text{N}_2$  gas flow at two distinct rates, *i.e.*  $100 \text{ ml.s}^{-1}$  ( $\pm 10 \text{ ml/s}$ ) and  $40 \text{ ml.s}^{-1}$  ( $\pm 10 \text{ ml/s}$ ) respectively (measured with a flowmeter), into six 750-ml bottles equipped with a  $\text{N}_2$  gas system bubbling during specific repetitive durations (from 5 to 90 min). At the end of each time step, the  $\text{CO}_2$  was taken via liquid nitrogen trap. 200 ml of the equilibrated water were sampled for stable isotope analyses ( $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$ ) and the dissolved inorganic carbon was also measured following Gran (Gran, 1952) and colorimetry methods. The pH and  $\text{pCO}_2$  were continuously monitored for each experiment.

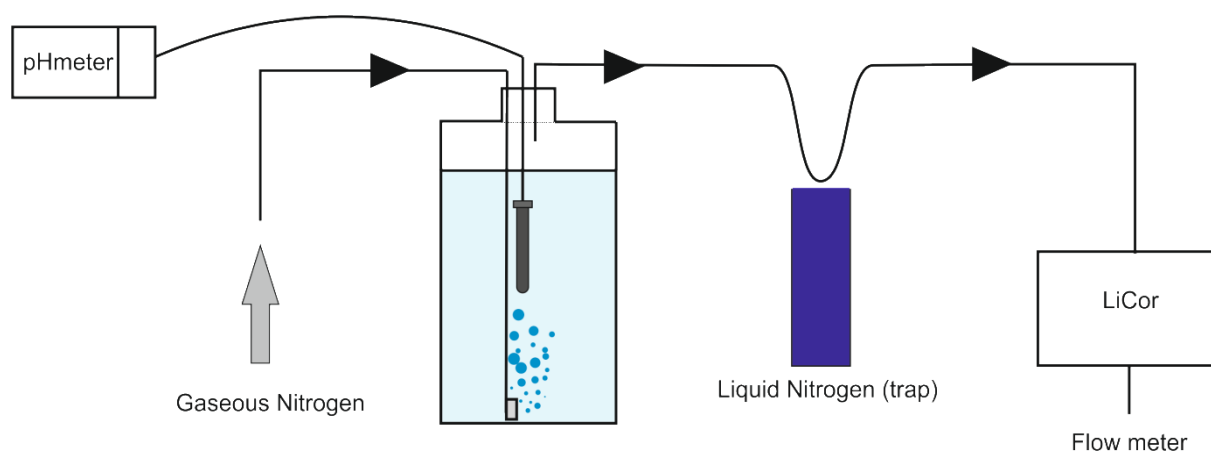


Figure II-14 Schema of the experimental protocol

$\delta^{13}\text{C}$  values of DIC were determined through the internationally used methodology of  $\text{CO}_2$  extraction after acidification with pure phosphoric acid, extraction with liquid nitrogen and, drying. Measurements were made on a SIRA mass spectrometer at the GEOPS laboratory. Errors, including analytical uncertainties are  $\pm 0.2 \text{ ‰}$  and  $\pm 0.5 \text{ ‰}$  VS PDB for  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  respectively.

$^{18}\text{O}$  and  $^2\text{D}$  water contents were directly measured using IRMS mass spectrometer (FINNIGAN Delta). Values were normalized to those of Vienna Standard Mean Ocean Water

(VSMOW). The  $1\sigma$  standard deviation of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  measurements were  $\pm 0.5\text{‰}$  and  $\pm 1\text{‰}$ , respectively.

## II.3.4 Results

### II.3.4.1 Control of the experiments

#### *The pH*

Considering experiment with only distilled water and  $\text{CO}_2$ , the pH evolves from 4.1 to 7.3 at the end. Therefore, during the first part of the experiment, the main carbon specie in solution is  $\text{H}_2\text{CO}_3$  while  $\text{HCO}_3^-$  became the major one at pH around 6. For the experimentation at neutral pH with distilled water,  $\text{CO}_2$  and  $\text{NaHCO}_3$ , the pH varies between 6.3 at the beginning and 8.8, and starts to stabilize at around 8.5 at the end. The main carbon specie is thus  $\text{HCO}_3^-$  during the entire experimentation, with a variation of 50% of the total DIC species between 90%. The pH follows the same evolution for all the experimental durations, highlighting the same speed of degassing (Figure II-15 B). Moreover, whatever is the initial pH, its evolution is faster during high flow rate of  $\text{N}_2$  injection.

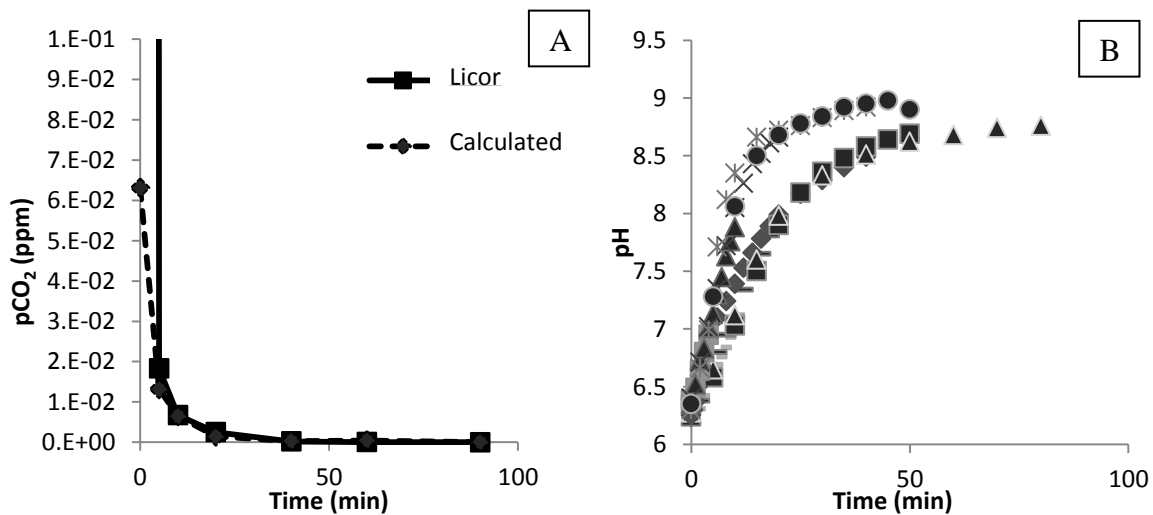


Figure II-15 A. Evolution of calculated pCO<sub>2</sub> and measured. B. Evolution of pH for low pH experiments at high flow rate and low flow rate. The point correspond to the sampling at different time step.

*Li-cor VS pCO<sub>2</sub> in water*

The partial pressure of CO<sub>2</sub> measured by the gas analyzer Licor (black curve, Figure II-15 A), at the beginning of the experimentations, is higher than the one calculated in the water:  $pCO_2 = [H_2CO_3]/K_0$ ; this pressure difference is the consequence of a large accumulation of CO<sub>2</sub> in the headspace due to the water oversaturation. Thereafter, the water of the headspace is totally CO<sub>2</sub>-degassed in approximately 2 minutes, the pCO<sub>2</sub> measured being then quasi equivalent to the one calculated. In that case, the pCO<sub>2</sub> measured is a mean of the pCO<sub>2</sub> calculated at time t, 10 seconds before and 10 seconds after (Figure II-15A).

### *Temperature*

All experimentations were conducted in a stable temperature laboratory. To check if the temperature remains stable, we follow it up with a Diver probe during 24 hours. The variation was +/- 2°C which should not impact the fractionation factors.

### *Quantity of carbon in the system*

We calculated a cumulate quantity of carbon 13 and carbon 12 with the isotopic value of DIC and CO<sub>2</sub> measured to check if there is some leakage in the system. From the calculations we obtain similar quantity of carbon at the beginning and at the end of the experimentations. Thus, there are no loss or gain in neither compartment.

#### II.3.4.2 The carbonate system

The first significant fact of our experimentations is that, for neutral pH experiments, the degassing does not change the alkalinity, which remains constant whatever the pCO<sub>2</sub>, and hence the progress of degassing (Table II-2). The pCO<sub>2</sub> is thus the only one impacted by degassing and which will evolve with reactions: it will decrease significantly while the sum of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> will remain constant, due to the re-equilibration between the 3 carbon dissolved species (i.e. H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). In-deep description of the relationships between the 3 species of the DIC is presented later.

Moreover, whatever the speed of degassing is, the chemical evolution of the carbonate system is the same (Figure II-16). Its evolution only depends on the initial composition of the solution and thus, both on the pCO<sub>2</sub> and on the ionic strength or quantity of carbon in the solution at the beginning of the experimentations. We can conclude that the equilibration between the DIC species during a rapid degassing, forced by N<sub>2</sub>, is instantaneous or at equilibrium.

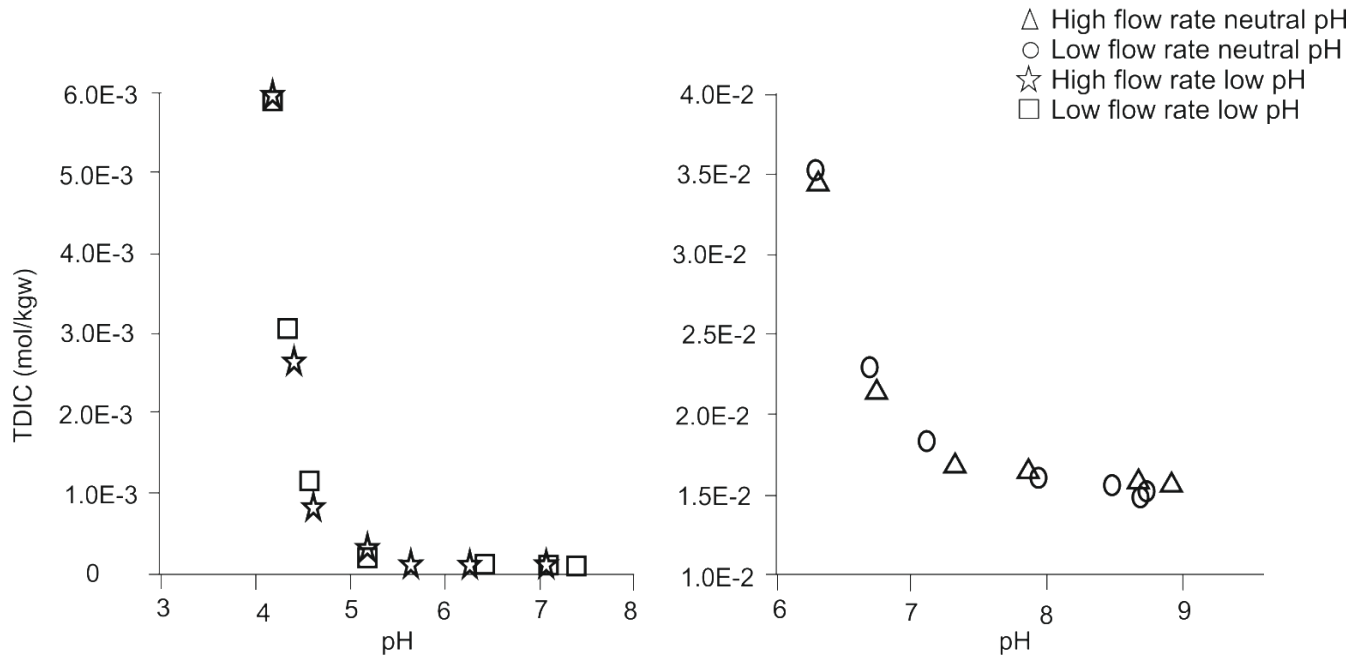


Figure II-16 Evolution of DIC versus pH. On the left, low pH experimentation (square correspond to low flowrate, stars to high flow rates). On the right, neutral pH experimentation (ring correspond to low flow rate and triangle to high flow rate).

For the neutral pH experimentation, the value of the TDIC at the end of the experimentation should correspond to the  $\text{NaHCO}_3$  fraction added at the beginning. For the low pH experimentation, the final value is very low and equal to that of distilled water.

#### II.3.4.3 Equilibrium time calculation

For all the experimentations we calculated an experimentally determined time constant for equilibration of the chemical and isotopic specie values (Hansen et al., 2013) according to equation II-14:

Equation II-14

$$pH = (pH_0 - pH_{inf})e^{-\frac{t}{\tau_{eq}}} + pH_{inf}$$

Those times are different for the three parameters (Table II-1); the first to equilibrate is the DIC, with approximately the same time as  $p\text{CO}_2$ . This corresponds to equilibrium with the head space atmosphere. Indeed, when the majority of the  $\text{CO}_2$  will be lost, there will be no loss of carbon, so no more changes in the DIC evolution. After that the equilibrium of isotopic system the pH continues to evolve because of the equilibration of the DIC species. The stabilization is due to equilibrium between the production and the consumption of  $\text{H}^+$ .

**Table II-1 Equilibrium time calculation in minutes. HF are high flow rate and LF low flow rate**

	NaHCO <sub>3</sub> HF	NaHCO <sub>3</sub> LF	Water CO <sub>2</sub> HF	Water CO <sub>2</sub> LF
pH	11	21	83	100
DIC	4	6.6	7.7	10
$\delta^{13}\text{C}$ DIC	6.6	10	33	45
pCO <sub>2</sub>	3	6	3	6

The evolution of pH, DIC, pCO<sub>2</sub> and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  logically, is quicker for high flow rates. For the two degassing flow rate, the stabilization is not reached at the same value because it also depends on the pCO<sub>2</sub>, thus the DIC.

The pH always takes longer to balance because is driven by the speciation of species in solution, as all the CO<sub>2</sub> is not degassed, reactions occur between the three species. For experimenting with CO<sub>2</sub> only this pH equilibration time is much more important because there are much more CO<sub>2</sub> in solution initially, so it takes longer. The equilibration time will therefore also depend on the initial pCO<sub>2</sub>.

However, once the chemical equilibrium is reached, the isotopic equilibrium between the CO<sub>2</sub> from the solution and the atmospheric CO<sub>2</sub> is not reached (Dreybrodt and Scholz, 2011). The isotopic reactions are slower than the chemical (Zeebe, 1999)

#### II.3.4.4 Modeling the carbonate system evolution

To verify if the evolution of the carbonate system is coherent we decided to make a model of degassing with PHREEQC (Appelo and Postma, 2005). This model describes the evolution of the fugacity of the CO<sub>2</sub> until a certain value; for this study we choose a low atmospheric pressure  $10^{-3.5}$  atm (equation II-15) because the degassing is complete and the pCO<sub>2</sub> in water should be those of the atmosphere.

##### Equation II-15

$$\frac{d\text{CO}_2(\text{aq})}{dt} = -k \times (P_{\text{CO}_2}(t) - P_a)$$

$P_a$  corresponds to the atmospheric pressure that is stable with time and  $P_{\text{CO}_2}$  is the fugacity of CO<sub>2</sub> in water recalculate at each time step. The factor  $k$  controls the speed of the reaction.

The partial pressure of CO<sub>2</sub> can be written as:  $P_{\text{CO}_2} = 10^{1.468} \times a_{\text{CO}_2}$  where 1.468 is the Henry constant at 25°C.

To fit this equation with the time step of the experimentation we modified the k constant (Figure II-17). This equation fit well with all the evolution (Figure II-18). Therefore, the evolution of the carbonate equilibrium can be described with a simple equation of variation of CO<sub>2</sub> in function of time, this confirm that the carbonate system evolution is dependent of the pCO<sub>2</sub> evolution.

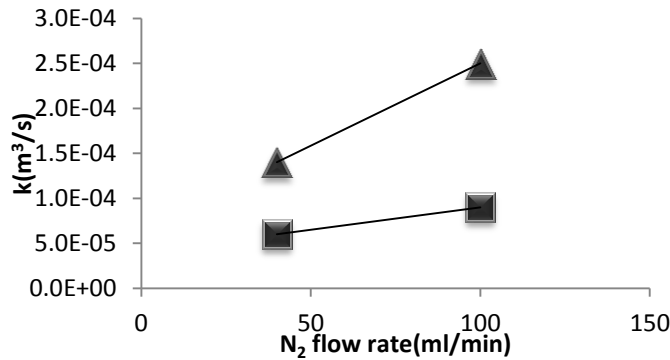


Figure II-17 Variation of k constant in function of the flow rate injected. The triangle points correspond to neutral pH experimentation and the square are low pH experimentation.

This constant k is also dependent of the gas exchange surface, the diffusion coefficient. It agrees to an equilibrium time with the CO<sub>2</sub> of the atmosphere, thus closed to zero, and relates to a diffusivity coefficient of the CO<sub>2</sub> in the system, in m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

For the speleothem system, the time for complete CO<sub>2</sub> degassing is equal to:

Equation II-16

$$\tau = \frac{4h^2}{\pi^2 D_m}$$

But this equation is can be used only for small water thickness (Hansen et al., 2013).

It is possible to modify the equation II-15 to obtain a value in function of the surface area and the pH. The constant k was defined as equal of (equation II-17):

Equation II-17

$$k = \frac{D_m}{h} \times A$$

Where D<sub>m</sub> is the molecular diffusion of CO<sub>2</sub> in water equal to 1.10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (Jähne et al., 1987); h is not corresponding here to the thickness of water film but to the limit layer coating each bubble of N<sub>2</sub> in cm; A is the constant which correspond to the N<sub>2</sub> flow rate as a function of the exchange surface between nitrogen and CO<sub>2</sub> gas in cm<sup>2</sup>.

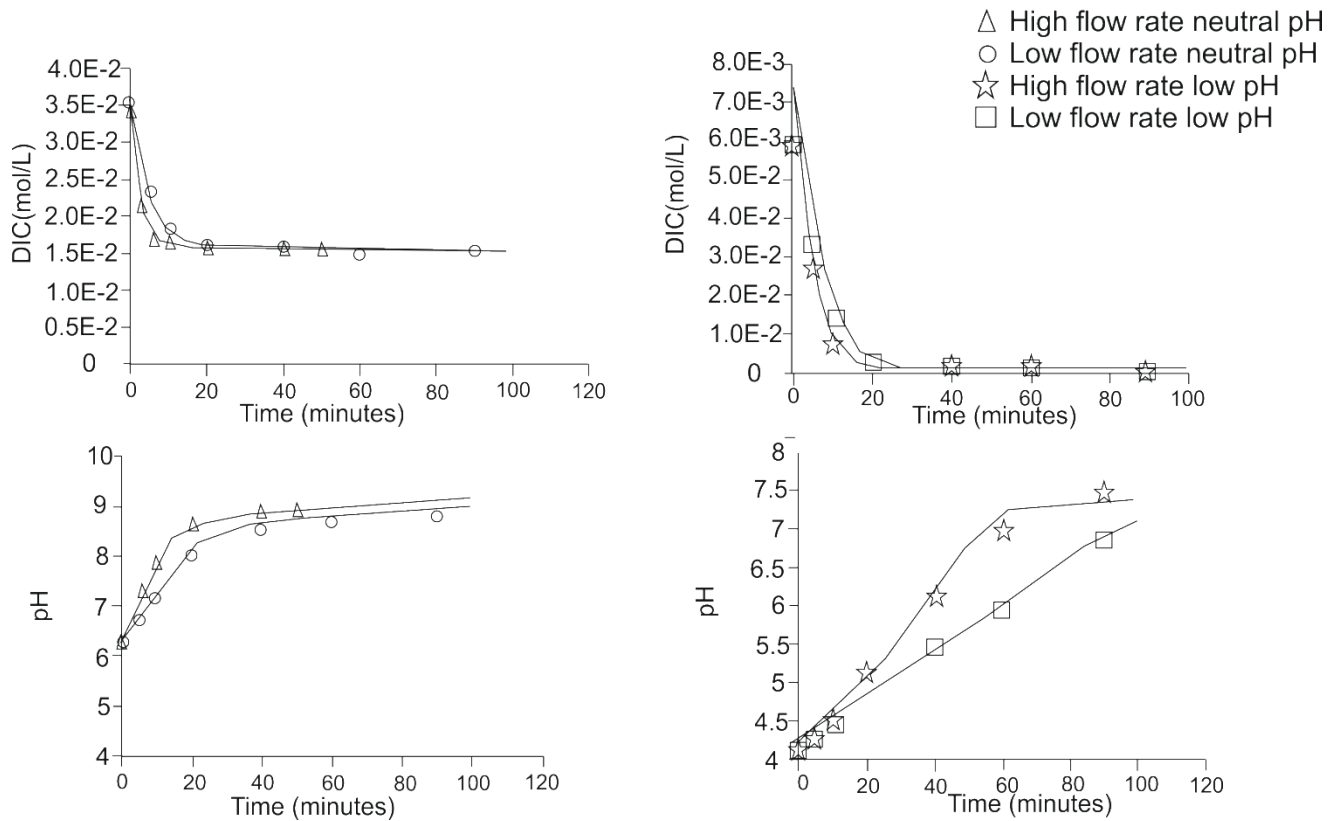


Figure II-18 PHREEQC model and data, for the four experiments. The left side correspond to neutral pH (ring correspond to low flow rate and triangle to high flow rate). On the right, low pH experimentation (square correspond to low flowrate, stars to high flow).

We find different value for low pH and neutral pH. These values are: for low pH at high flow rate  $k = 9.10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ; for low pH at low flow rate  $k = 6.10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ; for neutral pH at high flow rate  $k = 2.5.10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  and low flow rate  $k = 1.4.10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

If we look at the relation between  $k$  and  $\text{N}_2$  flow rate, these relations are different for the two pH experimentations. These differences could be due to a difference in pH and on ionic strength. The ionic strength is higher for the neutral pH experimentation because we added  $\text{NaHCO}_3$ , thus for the same quantity of gas bubble should be smaller because there are more ions in solution and because there are smaller, for the same quantity of gas injected, the exchange surface will be higher. This process leads to an increasing  $k$  for low pH experiments.



### II.3.4.5 Flux of carbon

In this part we calculated the flux of carbon from the three DIC species and in which way are going these reactions during rapid degassing. We made these calculations by using the values obtain on PHREEQC.

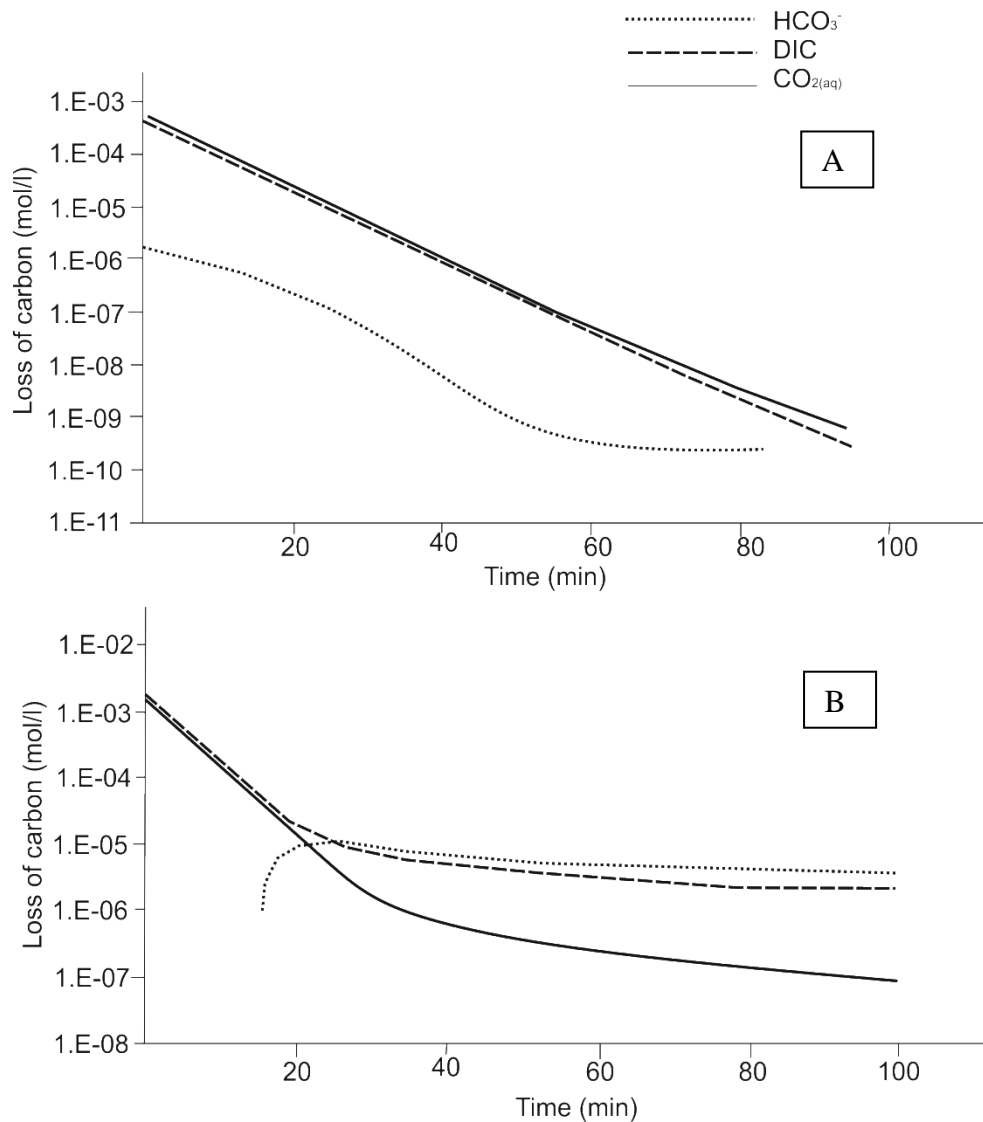


Figure II-19 Loss of carbon in water. (A) Low pH experiment. (B) High pH experiment.

#### *Low pH experimentation*

Firstly, the loss of total inorganic carbon corresponding to the  $\text{CO}_2$  degassed was calculated (Figure II-19 A). This variation of  $\text{CO}_2$  formed decreases linearly with time, this mean that the loss of  $\text{CO}_2$  is less and less important with time. The loss of aqueous  $\text{CO}_2$  corresponds almost

to the  $\text{CO}_2$  degassed; the two curves follow the same evolution. However, at the end of the experimentation, the difference between the two curves is bigger. This difference could be explained by the loss of  $\text{HCO}_3^-$  which also formed gaseous  $\text{CO}_2$ , which is confirmed by  $\text{HCO}_3^-$  decrease with time.

This loss of bicarbonates is less important than the loss of  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ , thus,  $\text{HCO}_3^-$  became the majority species around pH 6.2. The reaction between  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  is instantaneous thus it is not visible on the flux calculation. In parallel,  $\text{CO}_3^{2-}$  is also a product from  $\text{HCO}_3^-$  but in very few quantities.

To finish, we calculated the proportion of each species giving  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , these quantities are between 99.7% and 97.9% for aqueous  $\text{CO}_2$  giving  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , and thus 0.3% and 2.1% for  $\text{HCO}_3^-$  in function of time or pH increases.

#### *Neutral pH experimentation*

With the same method, the relative exchange of carbon was calculated (Figure II-19 B). For  $\text{HCO}_3^-$ , it is first formed by  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  until 18 minutes (pH=7.5) and a part of this  $\text{HCO}_3^-$  formed became  $\text{CO}_3^{2-}$ , as we can see on the Figure II-19 B, because there is no value for  $\text{HCO}_3^-$  loss. After that, bicarbonates ions became gaseous  $\text{CO}_2$  and its loss is more and more important. Then, the loss became less important and it is essentially  $\text{HCO}_3^-$  with became gaseous  $\text{CO}_2$ .  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  also continue to form  $\text{HCO}_3^-$  and gaseous  $\text{CO}_2$  because it still decreasing. The lost of  $\text{HCO}_3^-$  is compensated by the gain of  $\text{CO}_3^{2-}$  because the alkalinity is stable.

To conclude on the flux, it evolves differently with pH. The proportion of  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  and bicarbonates transformed in  $\text{CO}_2$  depends also on the pH.

#### II.3.4.6 The isotopic system

Isotopic analyses were made on gas and TDIC. For  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CO}_2$  at low pH water, the values are between -39.1 and -40.2 ‰ and decreases with time. These variations are very narrow and sometimes below the error bars. There is still isotope fractionation because values of  $\delta^{13}\text{C}$  of TDIC are between -38.3 and -36.5‰ for both flow rates. For neutral pH, the water and the gas are enriched compare to low pH, because of the signature of  $\text{NaHCO}_3$ .  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  is between -36‰ and -34‰ and -25 and -22.3‰ for the DIC.

The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  increases as the degassing “run” (increased pH). The evolution of  $\delta^{13}\text{C}$  DIC is dependent of pH and depends also of the composition of the solution (initial and final DIC). The question one must ask here, is if the three DIC species equilibrate instantaneously or not in

isotopic point of view. If there is a fractionation between these species. A first part of the answer will be addressed in part II.3.6.

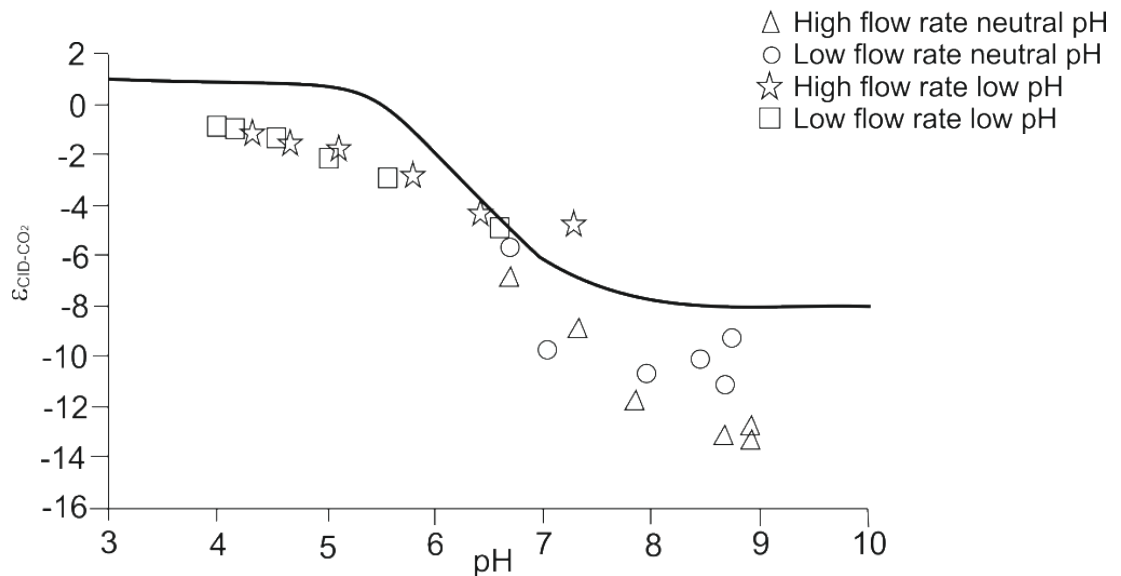


Figure II-20 Evolution of the fractionation factor between DIC and  $\text{CO}_2$

The isotopic fractionation between the  $\text{CO}_2$  and the DIC species are more important in the case of lower pH (Figure II-20). These differences are due to specific fractionation, the main species of carbon are different in function of pH. In fact, in the low pH case, the main specie is  $\text{H}_2\text{CO}_3$  that is equal to  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  and the fractionation factor with the carbonic gas is equal to 1.1‰. Therefore, for higher pH the fractionation is higher and increases when the degassing occurs. The main specie is  $\text{HCO}_3^-$  and the equilibrium fractionation factor is 10.2‰.

When we compared an apparent fractionation factor between DIC and gas (Figure II-20), we saw that it decreasing in pH and there is continuity between the low pH experiments and the neutral pH. Those relations are different in function of the speed of the degassing and of the pH. For low pH experimentation, after a pH around 5.5, the decreasing of the fractionation factor is not that much than the equilibrium value, because it still aqueous  $\text{CO}_2$  that control the degassing in an isotopic point of view.

The fractionation factors of the data are lower than those calculated at equilibrium. However, there are not too far from the equilibrium value.

### II.3.5 Discussion: Model for $^{13}\text{C}$ of CID during degassing

#### II.3.5.1 Without diffusion: Rayleigh distillation

The evolution of the C concentration in time is described by using mass balance as

Equation II-18

$$V \frac{dC}{dt} = -S \cdot F = -S \alpha_p (C - C_{eq})$$

where  $S$  is the reactive  $\text{CO}_2$  surface,  $V$  the volume of the solution, and  $C_{eq}$  the equilibrium concentration with respect to calcite and the  $\text{pCO}_2$  of the surrounding atmosphere (Scholz et al., 2009a). The solution of this differential equation, describe in Scholz et al., (2009) is:

Equation II-19

$$C(t) = (C_0 - C_{eq}) \left( e^{-\frac{t}{\tau_{eq}}} - 1 \right) + C_0$$

$C_0$  is the initial carbon concentration and  $\tau_{eq}$  is the equilibrium time. Those equations can also be writing for the isotopes:

Equation II-20

$$V \frac{d^{13}C}{dt} = -S \alpha_p^{13} (^{13}C - ^{13}C_{eq})$$

Equation II-21

$$V \frac{d^{12}C}{dt} = -S \alpha_p^{12} (^{12}C - ^{12}C_{eq})$$

We can consider than  $^{12}\text{C}$  is equal to  $C$ .

Therefore, in a Rayleigh distillation, the ratio only depends on the concentration  $C$  remaining in the solution and the concentration at equilibrium, and not of the pH, no matter how fast degassing proceeding (Dreybrodt and Scholz, 2011). The  $\alpha_p$  is the fractionation factor depending on the equilibration time of each isotope. This fractionation factor was determined by fitting a Rayleigh equation with the data. As we saw earlier, this equilibration time depends on pH, thus the fractionation factor will depends on pH.

As we can see on the Figure II-21, corresponding to the evolution of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  in function of the fraction of carbon remaining, the evolution of the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  is the same for the different flow rate and different for the different pH are comprise in the errors bars. However for one point,

for the low pH experiment the value is a little under estimate. This could be due to analytical error or a different composition of initial water. This confirms that the evolution does not depend on the speed of the reaction but only on the  $c$  remaining. For neutral pH, the evolutions of the point stop a C fraction equal to 0.4. This fraction remaining corresponds to the  $\text{NaHCO}_3$  added at the beginning of the experiment. The error bars are not visible on this graph because of the scale that is too important.

Also, we can notice that the  $10^3 \ln \alpha$  is different for the two pH. For the low pH, the fractionation factor is closer to the fractionation factor between  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  and  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , and equal to -0.6. It is negative due to the little influence of  $\text{HCO}_3^-$ . The second enrichment factor for neutral pH experiments is -4.5. The enrichment factor, obtain here are lower than those defined by averaging the three equilibrium values with the concentration at the pH of the experimentations calculated thanks to Zhang et al., (1995) fractionation factor presented in table I-2 (-1.3 and -6.6 respectively for pH 4.1 from 7.3 and from pH 6 from 8.8). This kinetic effect is due to rapid degassing.

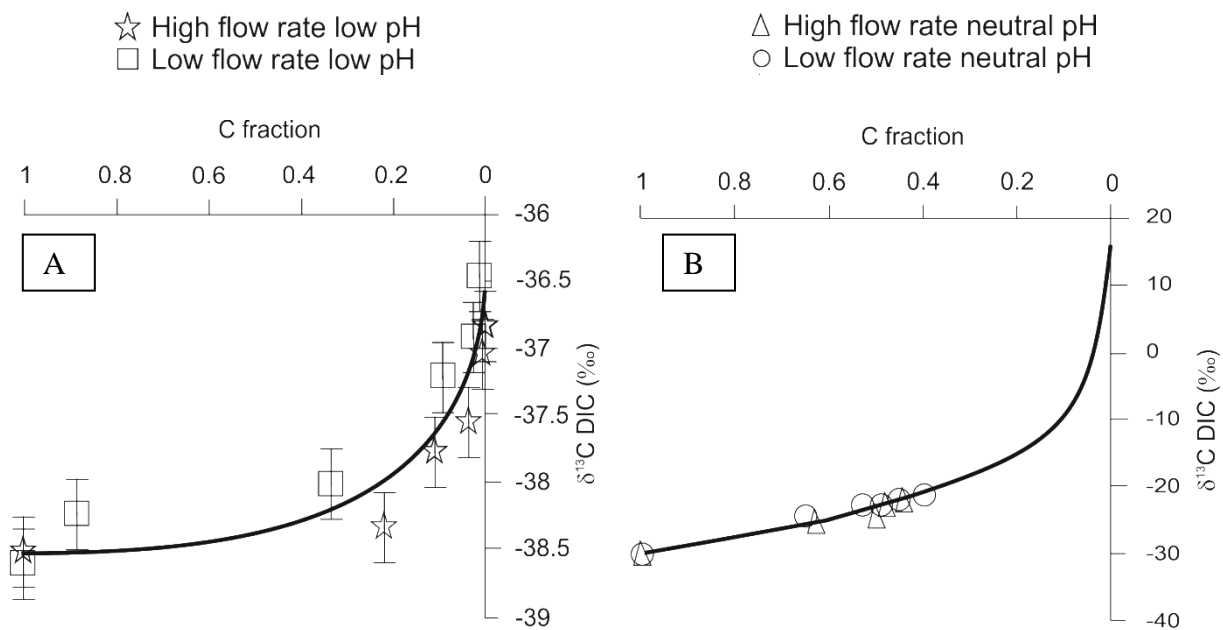


Figure II-21 Rayleigh distillation evolution following by our data with kinetic fractionation factor. (A) Low pH (square correspond to low flowrate, stars to high flow). (B) Neutral pH (ring correspond to low flow rate and triangle to high flow rate).

However, the fractionation factors obtain here, are higher than those at equilibrium and we found earlier than the fractionation factor between DIC and gaseous  $\text{CO}_2$  measured is lower.

Therefore different processes control the evolution of the signature of DIC and CO<sub>2</sub>. The degassing is slower than the DIC species equilibration.

The fraction of carbon in the low pH solution is closed to zero at the end of the experimentation because we lost all the carbon with the degassing.

This trend confirms that the evolution of the  $\delta^{13}\text{C}$  of DIC is driven by what happened in the solution and not by the CO<sub>2</sub> degassing. The fractionation factor, which leads the evolution of DIC will depends on the pH and on the quantity of the three species.

This Rayleigh distillation does not figure the reality but it a first conclusion of non-equilibrium fractionation.

### II.3.5.2 With Diffusion of DIC species

We proved that the chemical reactions in solution are at equilibrium. We made the assumption that the isotopic reactions in solution between the various DIC species are at equilibrium, but the degassing process is kinetic-controlled and thus controlled by diffusion, because the reaction is not irreversible (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001).

We consider the bottle as a reactor with a homogeneous composition, except in the boundary layer between water and atmosphere. It is in this boundary layer that the diffusion happens. We made the assumption that at the bottom of this layer the water is at equilibrium with the rest of the bottle and at the top of the boundary layer the water signature corresponds to the signature of the atmosphere (Figure II-22)

To do that we forced the processes by fixing the pH evolution thanks to a trend curve at a small time lap (0.2 minutes)

Modelling the diffusion process of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  requires a combined approach. The  $^{13}\text{C}$  content of total dissolved carbon in water depends on the distribution of each inorganic carbonate specie, which depends on pH. Each specie is characterized by different diffusion coefficients which are taken into account in the model (Zeebe, 2011). The diffusion coefficient of  $^{12}\text{C}$  is lower than the diffusion coefficient of  $^{13}\text{C}$  due to difference in mass (Cerling et al., 1991):

$$D(^{12}\text{C}) = 1.0044 \cdot D(^{13}\text{C})$$

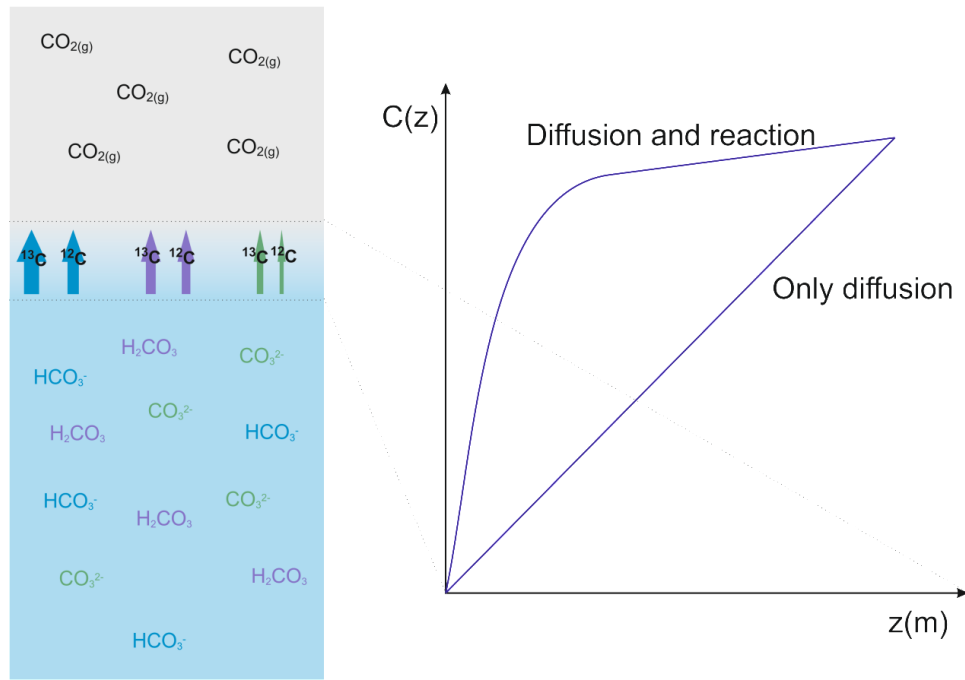


Figure II-22 Conception of the diffusion model, with the diffusion of the three DIC species.

The three DIC species are calculated using the following equations:

Equation II-22

$$[H_2CO_3]_i = \frac{[HCO_3^-] * 10^{-pH_i}}{K_1}$$

Equation II-23

$$[HCO_3^-]_i = \frac{CID_i}{\frac{10^{-pH_i}}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{10^{-pH_i}}}$$

Equation II-24

$$[CO_3^{2-}]_i = \frac{[HCO_3^-] * K_2}{10^{-pH_i}}$$

After that, the delta values of the three DIC species were calculated using the at equilibrium fractionation factor:

**Equation II-25**

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = \frac{\delta^{13}\text{C} * \text{CID} + 10.6 * [\text{H}_2\text{CO}_3] + 0.5 * [\text{CO}_3^{2-}]}{\text{CID}}$$

**Equation II-26**

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} - 10.6$$

**Equation II-27**

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} - 0.5$$

With  $10.6 = 10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-}$  and  $0.5 = 10^3 \ln \alpha_{\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-}$

The amount of  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  of each carbon species was calculated using these equations:

**Equation II-28**

$$R_{\text{espèce}} = \left( \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{espèce}}}{1000} + 1 \right) * \frac{1.1237}{100}$$

**Equation II-29**

$$^{13}\text{C}_{\text{espèce}} = \frac{[\text{espèce}]}{1 + \frac{1}{R_{\text{espèce}}}}$$

**Equation II-30**

$$^{13}\text{C}_{\text{espèce}} = \frac{[\text{espèce}]}{1 + R_{\text{espèce}}}$$

Finally, the equation of diffusion is an equation derived from the Fick law:  $F = -D \, dC/dx$

$$\Phi = F * S$$

And the equation use in the model is:

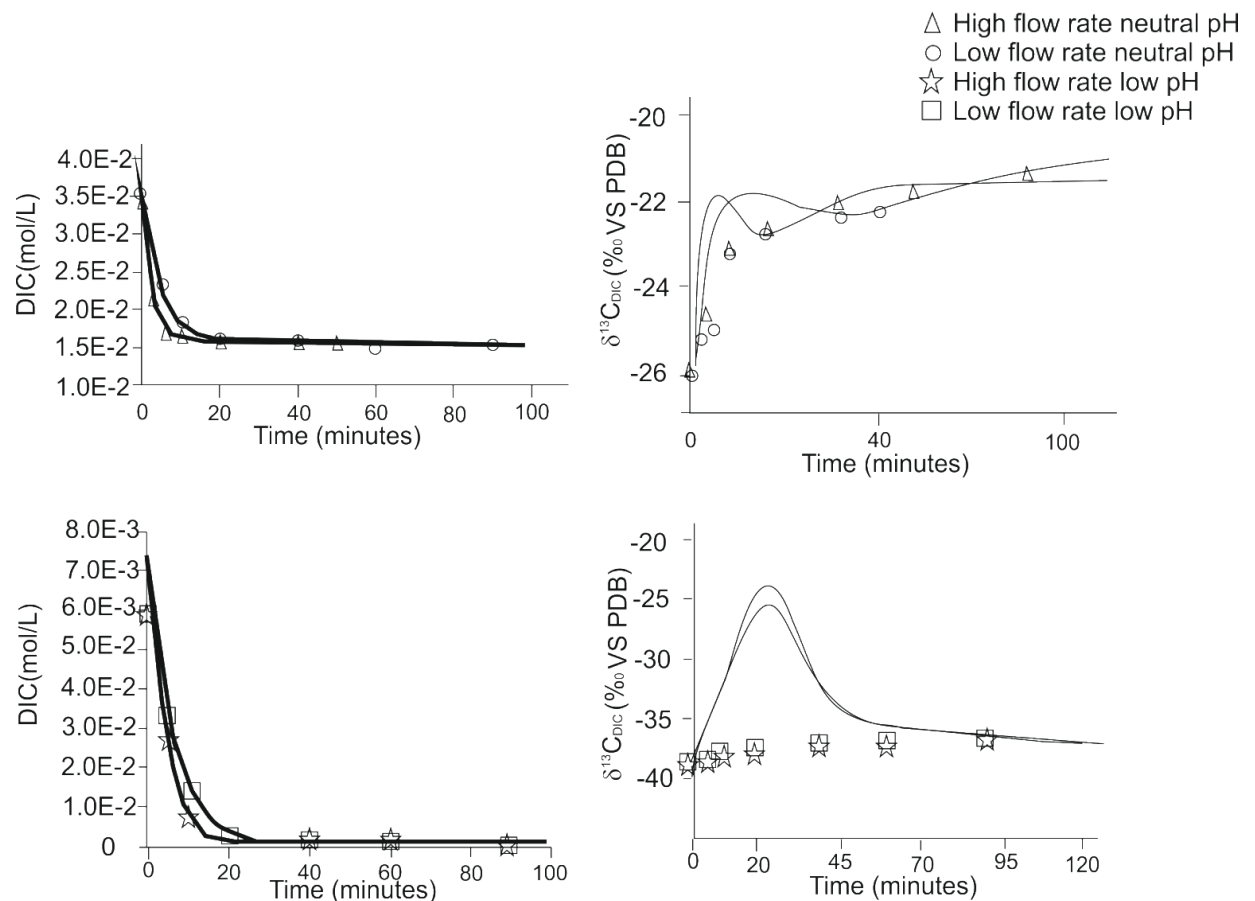
**Equation II-31**

$$C_{\text{diff}} = \frac{D * (C_b - C_1) * S}{d * V}$$

Where D corresponds to the diffusion coefficient of each species in  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $C_b$  and  $C_1$ , respectively, are the carbon concentration in the water and the carbon value at equilibrium with the atmosphere, equal to the final value obtain in the experimentation in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ . S is the exchange surface of the bubble in  $\text{m}^2$ ; d is the water height, V the volume of the bottle.



We firstly modeled the evolution with all the DIC species that diffuse towards the atmosphere in order to reach an equilibrium value that corresponds to the one at the water-surface equilibrium. The model can be fit to the DIC evolution but not to the evolution of  $\delta^{13}\text{C}$  of DIC mostly for the low pH (Figure II-23). The model does not fit to the data, during 40 minutes for low pH experiment and during 20 minutes for high pH.



**Figure II-23 Diffusion model. On the top, the neutral pH experiments and below, the low pH experiments. The model is fitting for the DIC evolution but not in the carbon 13. The top correspond to neutral pH (ring correspond to low flow rate and triangle to high flow rate). On the bottom, low pH experimentation (square correspond to low flowrate, stars to high flow).**

Therefore, the evolution of DIC corresponds to the diffusion of the three species, but for the isotopes, the evolution corresponds to only gaseous  $\text{CO}_2$  diffusion. There is probably first, a direct degassing of gaseous  $\text{CO}_2$  in the system. The loss of carbon 13 from DIC, in the first minutes, corresponds to the evolution of  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CO}_2$ .

Another explanation could be that the three DIC are not at equilibrium from an isotopic point of view. The hypothesis is that there is direct transfer between the three DIC species with no fractionation between it. And because this model is first base on an isotopic equilibrium between these species, it could not be fit to our data. According to Zeebe (1999), the equilibrium time is 17s for equilibrium regarding isotopes. This model has to be improved to understand the different isotopic reaction in solution.

### II.3.5.3 Oxygen 18

The oxygen composition of water appears to be stable during all the experiment. Thus, there is non-equilibrium with the degassed CO<sub>2</sub>.

Or, in contrast to carbon, where almost all C-atoms are contained in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and aqueous CO<sub>2</sub>, the oxygen atoms of the carbonate system react with the huge amount of oxygen atoms in the water. The oxygen atoms in water represent a reservoir with 10<sup>4</sup> times more oxygen atoms than those contained in the carbonate species.

If these reactions were proceeding slowly, *i.e.*, the isotopic evolution will be analogous to that of <sup>13</sup>C in the carbonate species. All time constants discussed here correspond to exponential decay times (Hansen et al., 2013; Scholz et al., 2009a). Thus, establishment of equilibrium takes approximately four times longer. The equilibration time, have been measured for various temperatures, by Beck et al. (2005b) in a solution of NaHCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O with pH-values adjusted between 8.04 and 8.73. In this case, 96% of the DIC is HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. These data confirm earlier studies of Halas and Wolacewicz (1981). Furthermore, Lécuyer et al. (2009) measured the oxygen equilibration kinetics between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as a function of salinity of an aqueous solution and obtained similar results. At 10°C the exchange time is about 3.6.10<sup>4</sup> s.

### II.3.6 Conclusion

For the chemistry, the evolution is simple and can be modeled with a simple reaction of CO<sub>2</sub> pressure variation and with the diffusion coefficient of the three carbon species. So, the chemical reactions are controlled by diffusion during degassing, but this diffusion process is quick, so the species have time to equilibrate in the solution.

In an isotopic point of view, it is a little bit difficult. There is a balance between the three species in the solution but no balance for degassing. The isotopic reactions are slower than chemical reactions. The  $\delta^{13}\text{C}$  CID follows a Rayleigh distillation different for the two experiments but with a kinetic alpha, different from the mean values of fractionation factor at equilibrium. It is mostly the aqueous CO<sub>2</sub> that control the degassing of CO<sub>2</sub>, hence a depletion of gaseous CO<sub>2</sub>.

The model with diffusion has to be improved in future to fit with our data, to understand the carbon isotopes fractionation in solution. We also have to test these theories on mineral water and water saturated with calcite.

## Appendix

### High N<sub>2</sub> injection

Time (min)	pH	DIC (mol/l)	pCO <sub>2</sub> (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \pm 0.2$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} \pm 0.2$	$\varepsilon_{\text{CO}_2\text{-CID}}$
0	4	5.9E-03	10000000		-38.6	
5	4.2	3.3E-03	18305	-39.1	-38.3	-0.8
10	4.4	1.4E-03	6691	-38.9	-37.8	-1.2
20	5.1	2.9E-04	2500	-39.2	-37.5	-1.7
40	6.1	1.5E-04	176	-39.7	-37.0	-2.7
60	6.9	8.7E-05	20	-39.9	-35.9	-4.1
90	7.3	3.4E-05	15	-40.0	-35.6	-4.5

### Low N<sub>2</sub> injection

Time (min)	pH	DIC (mol/l)	pCO <sub>2</sub> (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \pm 0.2$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} \pm 0.2$	$\varepsilon_{\text{CO}_2\text{-CID}}$
0	4.1	5.9E-03	10000000		-38.6	
5	4.3	2.7E-03	230000	-39.3	-38.6	-0.8
10	4.5	8.3E-04	153000	-39.2	-38.2	-0.9
20	4.9	4.4E-04	44500	-39.1	-38.0	-1.0
40	5.5	9.1E-05	8487	-39.3	-37.2	-2.0
60	6.0	4.9E-05	584	-39.8	-36.9	-2.9
90	6.9	3.5E-05	15	-40.2	-35.5	-4.7

### Low N<sub>2</sub> injection

Time (min)	pH	Alk (mol/l)	pCO <sub>2</sub> (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \pm 0.2$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} \pm 0.2$	$\varepsilon_{\text{CO}_2\text{-CID}}$
0	6.3	16.2	500000		-26	
5	6.7	15.6	95000	-30.5	-24.6	-5.9
10	7.1	15.7	84000	-33.0	-23.3	-9.7
20	8.0	15.7	11000	-33.4	-22.8	-10.6
40	8.5	15.8	3155	-31.8	-22.0	-9.8
60	8.7	14.9	696	-33.0	-21.9	-11.1
90	8.8	15.5	284	-30.6	-21.4	-9.3

### High N<sub>2</sub> injection

Time (min)	pH	Alk (mol/l)	pCO <sub>2</sub> (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \pm 0.2$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} \pm 0.2$	$\varepsilon_{\text{CO}_2\text{-CID}}$
0	6.3	15.7	500000		-26	
3	6.75	15.1	47464	-32.0	-25.2	-6.9
6	7.32	15.2	13265	-34.1	-25.0	-9.1
10	7.88	16.1	1600	-34.9	-23.1	-11.7
20	8.66	16.1	756	-36.0	-22.6	-13.4
40	8.9	16.0	354	-35.8	-22.4	-13.4
50	8.92	16.0	174	-35.1	-22.2	-12.9

Table II-2 Experiments data

## II.4 Comparaison des expériences de dégazage avec la Badoit

A la suite de ces expérimentations et de ces résultats, nous avons voulu tester cette expérimentation de dégazage sur une eau minérale gazeuse du commerce : l'eau de Badoit. Sa composition est contrôlée en raison de sa commercialisation ; sa chimie est donc toujours la même et proche de celle des eaux de la source de l'Ours (Tableau II-2). Ainsi, pour éviter une phase de précipitation, les eaux de Badoit ont été choisies.

Eléments	Concentration (mg/l)
$\text{Ca}^{2+}$	190
$\text{Mg}^{2+}$	85
$\text{K}^{+}$	10
$\text{Na}^{+}$	165
$\text{Cl}^{-}$	44
$\text{SO}_4^{2-}$	38
$\text{HCO}_3^{-}$	1300

Tableau II-2 Composition de la Badoit (étiquette).

### II.4.1 Matériels et méthodes

Des bouteilles de Badoit achetées dans le commerce ont donc été utilisées pour ces expérimentations (Figure II-24). Ces eaux ont ensuite été dégazées selon le principe suivant :

- ✓ Avec deux débits d'azote gazeux ( $\text{N}_{2\text{-gaz}}$ ), *i.e.* à  $120 \text{ ml.s}^{-1}$  et  $48 \text{ ml.min}^{-1}$  respectivement ;
- ✓ Dans six bouteilles d'un litre, remplies à 750 mL.

Ces bouteilles étaient équipées d'un système d'entrée permettant de faire buller le  $\text{N}_{2\text{-gaz}}$  à l'aide d'un diffuseur pour que les bulles soient plus fines, et ceci pour différents laps de temps (de 10 à 90 min). A la fin de chaque laps de temps, le  $\text{CO}_2$  gazeux a été prélevé à l'aide d'un piège plongé dans de l'azote liquide, ainsi que l'eau à l'équilibre avec ce  $\text{CO}_2$  pour l'analyse des isotopes stables ( $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$ ), du calcium (pour vérifier la précipitation) et la mesure de l'alcalinité. Le pH a été mesuré en continu pour chaque expérience.

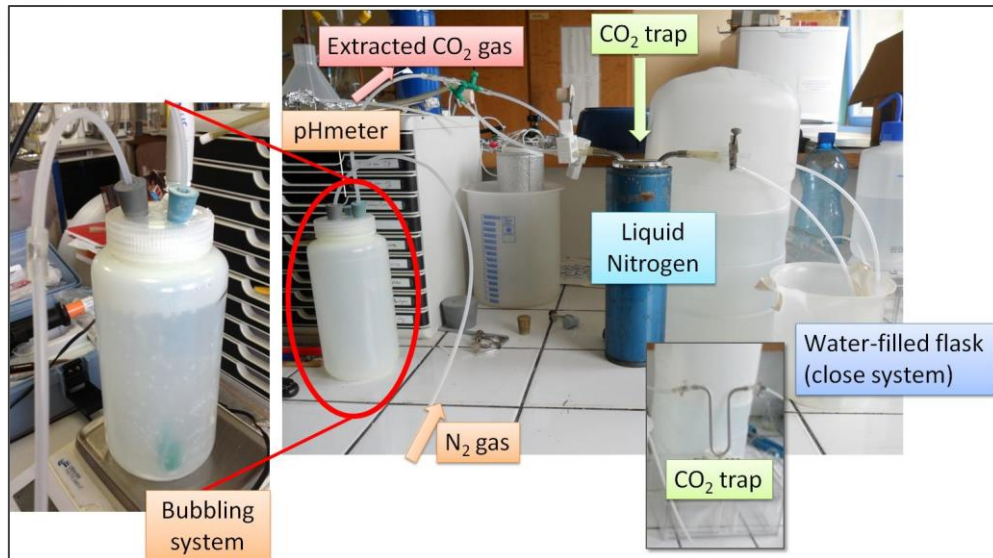


Figure II-24 Montage expérimental

#### II.4.2 Système calco-carbonique

Comme pour les expériences précédentes (cf. article), nous avons calé le modèle de dégazage réalisé sous PHREEQC et nous obtenons les valeurs de  $k$  décrites dans le Tableau II-3. De plus, tout comme précédemment, la relation CID vs pH est équivalente, quel que soit le débit (courbe verte, Figure II-25). Nous sommes bien, là aussi, à l'équilibre. C'est donc le CID initial qui contrôle l'évolution du système.

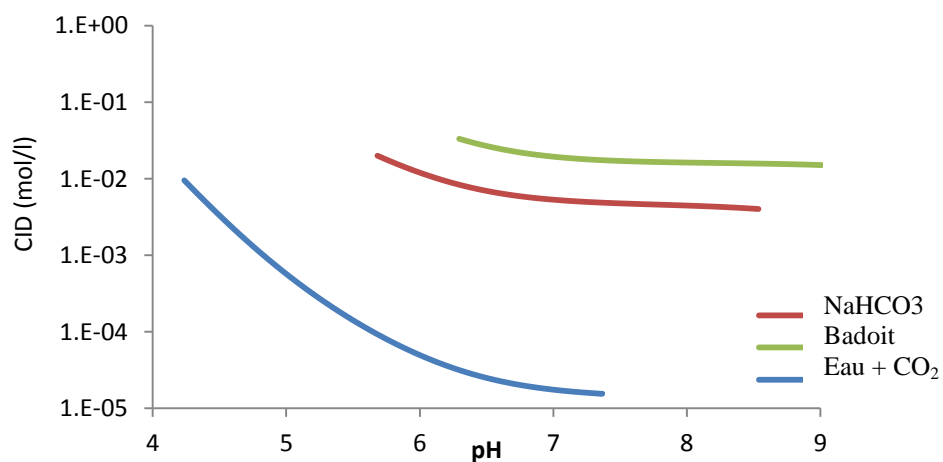


Figure II-25 Variation pH CID pour trois chimies de solution différentes.

Sur la Figure II-25, nous observons que les évolutions  $CID$  vs  $pH$  sont différentes en fonction de l'expérience considérée, ce qui met en lumière le contrôle de cette évolution par le carbone initial en solution. De plus, il est aussi remarquable que les pentes sont différentes, avec une pente plus forte pour les expérimentations basées uniquement sur de l'eau et du gaz. Cette eau correspond à celle qui a la force ionique la plus faible, car c'est une eau distillée. Il y a donc un effet de cette force ionique sur l'évolution du système calco-carbonique.

Les valeurs de  $k$  obtenues pour l'expérimentation avec de la Badoit sont plus faibles que celles obtenues lors de l'expérience avec  $NaHCO_3$  pour des débits plus faibles (80 contre 100 et 28 contre 40). Les flux de carbones déterminés entre chaque espèce sont proches de ceux déterminés avec  $NaHCO_3$ .

Expériences	$k$ ( $m^3.s^{-1}$ )	Débit ( $ml.min^{-1}$ )
Grand débit	$7.10^{-5}$	80
Petit débit	$1,2.10^{-5}$	28

Tableau II-3 Variations de  $k$  en fonction du débit d'azote injecté pour l'expérience de Badoit.

### II.4.3 Le système isotopique

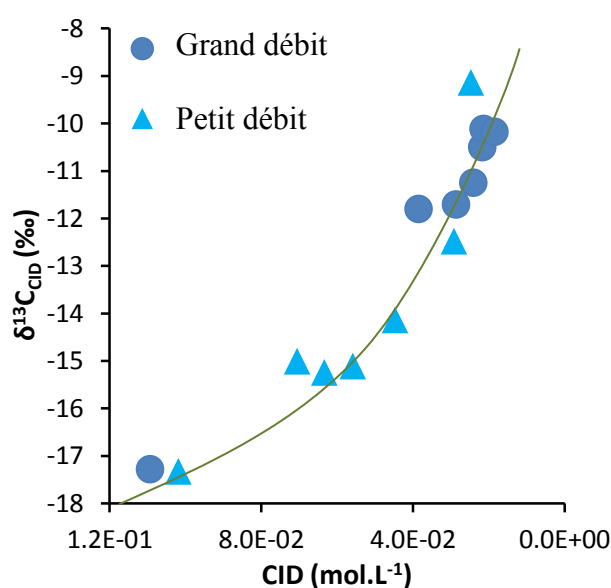


Figure II-26 Evolution du  $\delta^{13}C$  du CID en fonction de la perte de carbone, pour les deux vitesses de dégazage (80 et 28  $ml.min^{-1}$ ).

Quel que soit le débit d'azote, le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  montre la même évolution et varie entre -17,3‰ et -9,7‰ vs PDB. Le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  augmente au fur et à mesure que le système perd du carbone (

Figure II-26). Pour le grand débit d'azote, l'évolution entre le premier point de prélèvement et le second point est très importante parce que la majorité du  $\text{CO}_2$  est perdue pendant ces quelques premières minutes. Enfin, pour les deux expérimentations, cette évolution atteint un point où la composition isotopique est à l'équilibre avec les conditions atmosphériques.

L'évolution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  est la même quelle que soit la vitesse de dégazage en fonction du CID, tout comme pour les expériences précédentes. L'équilibration entre les trois espèces de CID est donc plus rapide que le dégazage.

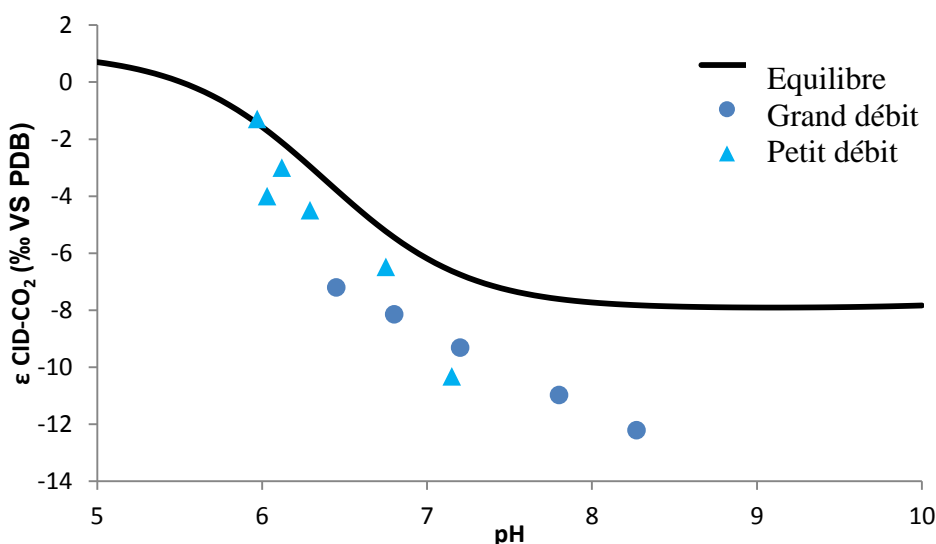


Figure II-27 Evolution des facteurs d'enrichissement du carbone 13 entre le  $\text{CO}_2$  et le CID obtenus avec la Badoit en comparaison avec le facteur d'enrichissement à l'équilibre.

Les évolutions du facteur d'enrichissement entre  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  et  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  sont également différentes en fonction de la vitesse de dégazage, avec des pentes différentes en fonction du pH et ne correspondent pas à un  $10^3 \ln \alpha$  à l'équilibre (Figure II-27). Le fait que l'on s'écarte de la courbe calculée pour le  $\text{CO}_2$  avec les facteurs à l'équilibre peut être expliqué par le temps de prélèvement qui est de plus en plus important, ceci pour avoir suffisamment de gaz à analyser : dans ce cas, il y a donc une moyenne cumulée de gaz analysé et pour lequel l'équilibre avec  $\text{CO}_3^{2-}$  n'est pas atteint.



De plus, sur la Figure II-28 et pour les deux vitesses de dégazage, l'évolution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  suit une distillation de Rayleigh au fur et à mesure de la diminution du réservoir de carbone. L'évolution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  va dépendre de l'évolution des trois espèces de CID et non pas directement du dégazage. En effet, le fractionnement entre le  $\text{CO}_2$  formé et le  $\text{CO}_2$  aqueux est négatif, ce qui indique un appauvrissement de ce  $\text{CO}_{2\text{gaz}}$ . C'est donc, là aussi, le  $\text{CO}_2$  aqueux qui contrôle l'évolution du  $\text{CO}_2$  gazeux.

Le facteur d'enrichissement obtenu en ajustant la courbe de Rayleigh est égal à 4‰. Lorsque la moyenne du facteur d'enrichissement à l'équilibre est calculée, la valeur obtenue est de 5,36‰, soit avec une différence de 1,4 entre les deux valeurs. Nous obtenons donc ici un facteur de fractionnement cinétique.

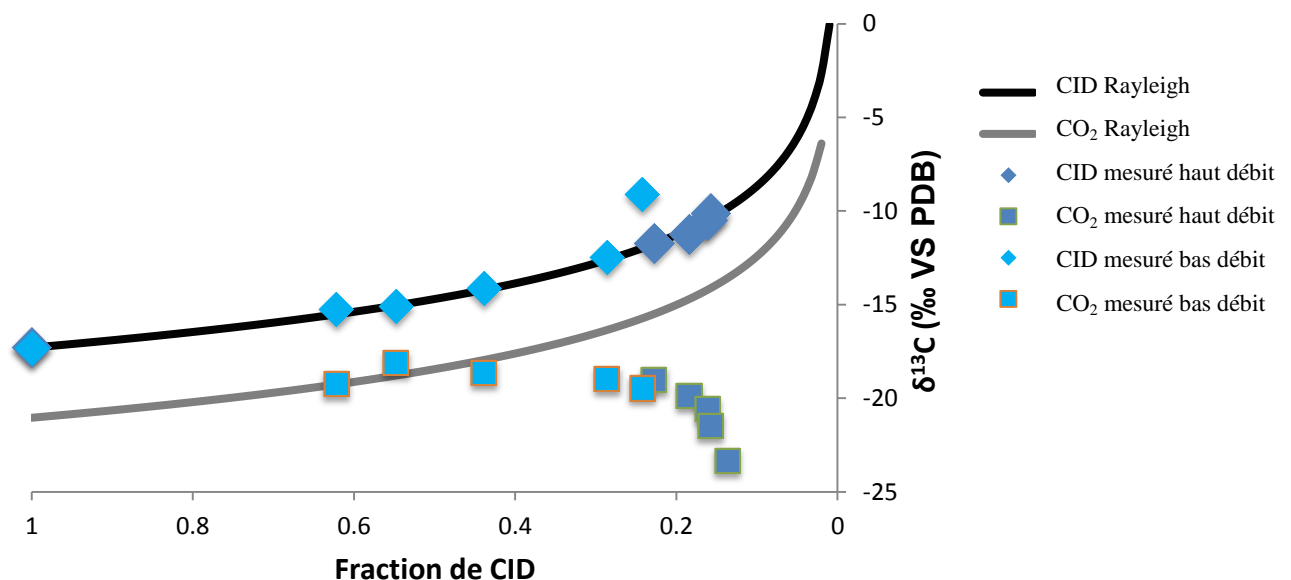


Figure II-28 Evolution des espèces de carbone selon une distillation de Rayleigh. Les losanges correspondent au CID (clair faible débit et foncé débit important) Les carrés correspondent au  $\text{CO}_2$  gazeux mesuré.

#### II.4.4 Conclusion pour le dégazage

Nous avons vu, au cours de ces expériences, que l'évolution du système calco-carbonique était rapide et plus rapide que la vitesse de dégazage forcée par l'azote gazeux (plus rapide que dans la nature avec un simple équilibre par rapport à une pression partielle de  $\text{CO}_2$  atmosphérique). Cependant, la signature isotopique du  $\text{CO}_2$ , qui va dépendre de la vitesse injection de l'azote, va suivre une évolution inverse de celle du  $\delta^{13}\text{C}$  du CID. Ceci peut être expliqué par le fait que le dégazage est contrôlé par la diffusion et que c'est essentiellement le

CO<sub>2</sub> aqueux qui va donner le CO<sub>2</sub> gazeux. En effet, le CO<sub>2</sub> aqueux donne un CO<sub>2</sub> gazeux plus enrichi, de ce fait il devrait s'appauvrir au fur et à mesure du dégazage.

Les conclusions obtenues sur la Badoit sont donc équivalentes à celles obtenues lors des expériences avec des eaux artificielles. Il y a un facteur de 1,4 environ entre les facteurs d'enrichissement à l'équilibre et les facteurs d'enrichissement déterminés avec une distillation de Rayleigh. Nous avons donc montré que nous avons un processus qui est à l'équilibre d'un point de vue chimique mais cinétique d'un point de vue isotopique et contrôlé par des processus de diffusion.

Dans l'expérience sur la Badoit à fort débit, de la calcite a précipité. Les résultats vont être présentés dans la partie suivante.

## II.5 Résultats des expériences de précipitation : contrôle en laboratoire des processus de précipitation

### II.5.1 Principe expérimental

Deux expériences différentes ont été conduites, dans une pièce à température contrôlée, au laboratoire des Sciences de la Terre de l'université McGill. Le détail de ces expériences est décrit en annexe (Annexe 3).

#### *Première expérimentation*

La première expérimentation a consisté à forcer le dégazage avec des taux d'azote gazeux différents. Pour ce faire, une solution de 500 ml a été faite dans l'eau nanopure, des éléments traces (REE, Sr, Ba, Mn, Pb, Mg, Co (NO<sub>3</sub>)), du CaCO<sub>3</sub> solide et du CO<sub>2</sub> gazeux, et mise à « buller » pendant 5h. La quantité de calcite à dissoudre a été optimisée sur PHREEQC afin que l'indice de saturation soit égal à 0.

Le dégazage a, par la suite, été forcé avec cinq débit d'azote gazeux différents : 100, 73.4, 50, 40, 28 ml/min (respectivement Q1, Q2, Q3, Q4, Q5). L'expérience a été menée jusqu'à l'atteinte de la même valeur de pH pour chaque débit, pour obtenir ainsi des cinétiques de précipitation différentes dans la même gamme de pH. Nous avons également répété cette expérimentation à 0°C pour les trois débits les plus importants, en mettant la bouteille en verre dans un bassin rempli de glace.

**Tableau II-4 Concentrations et indices de saturation calculés de l'expérience de mélange.**

Nom	Solutions						Solutions mélangées	
	CaCl <sub>2</sub>		NaHCO <sub>3</sub> + CaCl <sub>2</sub>					
	Conc	pH	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	pH	IS	pH	IS
E2M1	2,29.10 <sup>-2</sup>	8,9	1,31.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-4</sup>	8,9	0,7	8,9	1,80
E2M2	2,01.10 <sup>-2</sup>	8,7	2,87.10 <sup>-3</sup>	6,2.10 <sup>-4</sup>	8,7	0,9	8,7	2,0
E2M3	3,4.10 <sup>-2</sup>	8,7	2,61.10 <sup>-3</sup>	1,1.10 <sup>-3</sup>	8,7	1,1	8,7	2,1
E2M4	2,82.10 <sup>-2</sup>	8,7	3,45.10 <sup>-3</sup>	9,9.10 <sup>-4</sup>	8,7	1,5	8,7	2,25

*Deuxième expérimentation*

L'objectif de la deuxième expérience est de faire précipiter la calcite et ceci sans l'effet du dégazage et de voir l'effet de la variation de l'IS initial. Pour cela nous avons préparé deux solutions différentes (tableau II-4).

La première solution a été faite avec des éléments traces (voir l'expérimentation 1) et du  $\text{NaHCO}_3$  et de du  $\text{CaCl}_2$  en quantité variables (cf. tableau II-4). A cette solution, est injecté en continu 500 mL d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  dissoute dans de l'eau nanopure (avec différents facteurs de dilution).



**Figure II-29 Photographies du montage expérimental**

Les premières expériences ont été effectuées afin de déterminer l'effet de la vitesse de dégazage à la fois sur le taux de précipitation et sur l'évolution de la signature isotopique de la calcite.

Pour répondre à cette question, les données seront décrites à l'aide des équations de dégazage et de précipitation, et l'effet de la surface d'échange sera discuté.

La deuxième expérience, sans dégazage a pour objectif de déterminer l'effet d'une variation d'indice de saturation initial et de voir si la signature isotopique est différente lorsque le dégazage n'a pas lieu. Les différentes signatures isotopiques obtenues (pour chaque expérience) seront comparées entre elles, ainsi qu'à celles obtenue avec l'expérience sur la Badoit.

## II.5.2 Facteurs faisant varier la précipitation : la vitesse de dégazage

### II.1.1.1 Impact sur le pH

Le pH varie entre 4,7 et 6,2, valeur à partir il commence à se stabiliser. La précipitation de la calcite ne semble pas avoir d'impact significatif sur l'évolution de ce pH. Le dégazage reste plus important que la précipitation car il n'y a pas de changement de tendance de cette courbe de pH, c'est-à-dire que la consommation de  $\text{CO}_2$  –le dégazage– reste supérieure à la production par précipitation (Equation I-12).

L'évolution du pH (Figure II-30 A) est différente en fonction des débits de gaz utilisés. Les points expérimentaux suivent une tendance en courbe exponentielle décroissante. Là aussi (cf. paragraphe II-3), plus le débit est faible et plus le pH évolue lentement. Le temps pour atteindre un même pH est plus important pour un faible débit (Figure II-30 A et B), en raison du ralentissement de la réaction.

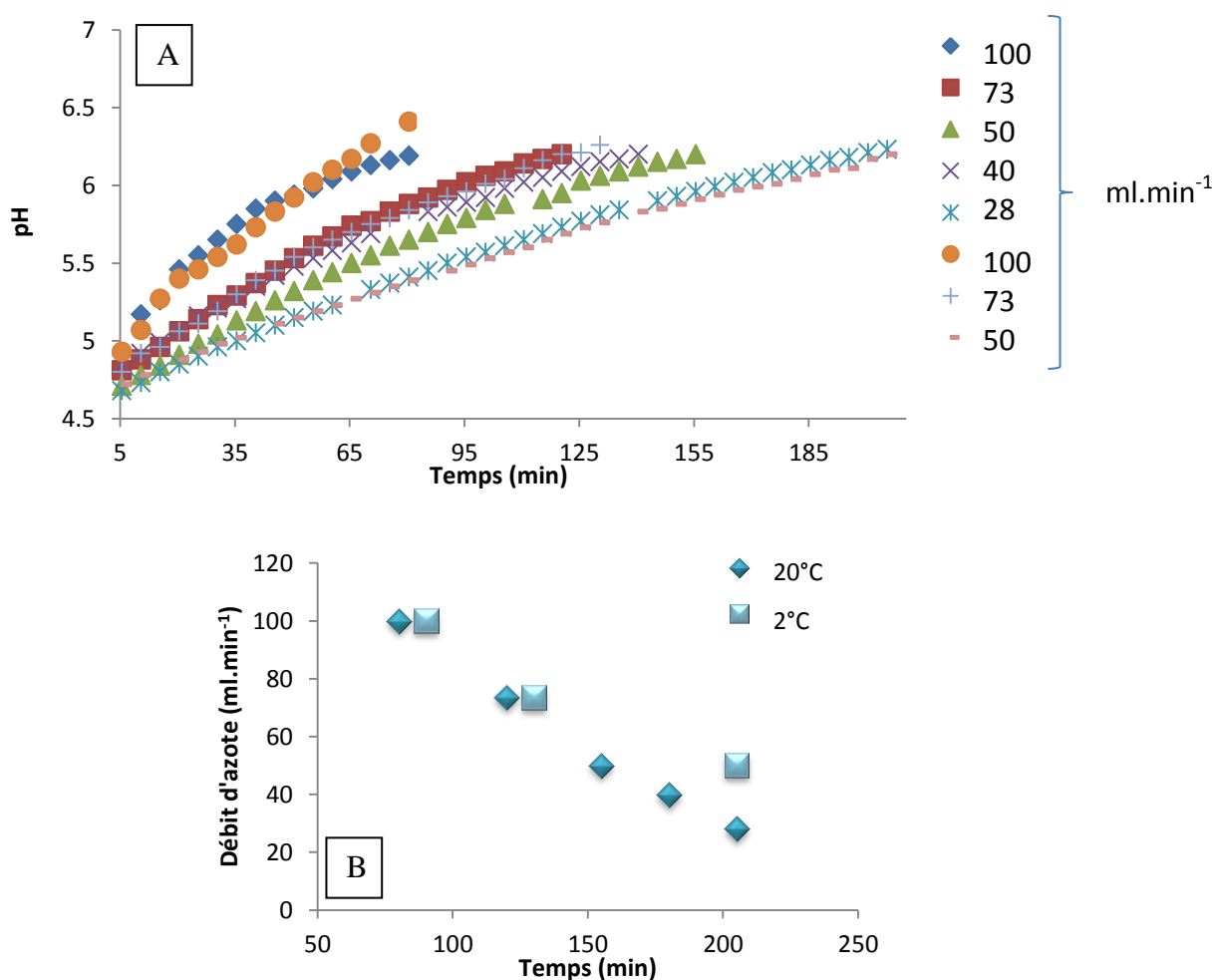


Figure II-30 A. Evolution du pH en fonction du temps et en fonction des différents débits d'azote. B. Temps de fin des expérimentations en fonction des débits d'azote et pour les deux températures.

A 2°C, pour les débits les plus forts (100 et 73 ml.min<sup>-1</sup>), l'évolution du pH en fonction du temps est quasiment équivalente à l'évolution du pH à 20°C, alors que pour le débit le plus faible, la température commence à avoir un impact. De ce fait, lorsque les débits sont importants, la différence pour l'évolution du pH est moins visible que lorsque les débits sont plus faibles. Le forçage du dégazage est donc un facteur de contrôle des réactions plus important que la température.

Toutefois, ce qui est observé ici est que la calcite peut tout de même précipiter à faible pH (inférieur à 6, Figure II-31 A). C'est donc HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui va s'apparier au Ca<sup>2+</sup> pour former de la calcite car la concentration de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est trop peu élevée pour fournir une quantité de calcite suffisamment importante. Cette théorie est en accord avec celle développée par Zeebe en 1999. En effet, lorsque la calcite précipite, elle incorpore les trois espèces de carbone inorganique en proportions différentes en fonction du pH, espèces qui vont perdre leurs protons pour pouvoir former la calcite à partir de nucléi de calcite restés en solution.

#### II.5.2.1 Effets sur le taux de précipitation

L'indice de saturation initial étant supposé être proche de 0 dans tous les cas, seule la vitesse de dégazage va impacter le taux de précipitation de la calcite, pour une même température.

La précipitation débute à un temps différent mais aussi à un pH différent en fonction du débit d'azote injecté et de la température. Ce temps de précipitation et ce pH ont été déterminés « visuellement », c'est-à-dire lorsque les premiers cristaux de calcite se sont formés dans le réservoir (Figure II-31 A). Toutefois, pour affiner ces paramètres et l'indice de saturation, nous avons calé une équation de dégazage (cf. II-2 et II-3) à l'aide du logiciel PHREEQC. Nous avons choisi ce modèle car, comme nous l'avons vu dans les parties II-3 et II-4, il est tout à fait pertinent pour modéliser un dégazage, quelle que soit la chimie initiale de la solution. Ce modèle nous a donc permis de définir une valeur de précipitation au moment où les deux courbes -celle du pH mesuré et celle du pH calculé- se séparent (Figure II-31 B).

Pour faire cette modélisation, une eau saturée vis-à-vis de la calcite a été simulée avec du calcium initialement en solution. Ensuite, du CO<sub>2</sub> gazeux a été ajouté à une pression de 2 atm, qui est la pression à laquelle le CO<sub>2</sub> a été injecté (Annexe 3). Vu que le pH est légèrement différent au début de chaque expérience, la quantité de CO<sub>2</sub> en solution a été ajustée.

Nous avons ensuite calé cette courbe, et, pour que les évolutions du pH en fonction du temps (modélisées et mesurées) correspondent, comme lors de l'expérience de dégazage, nous avons ajusté la constante  $k$ .

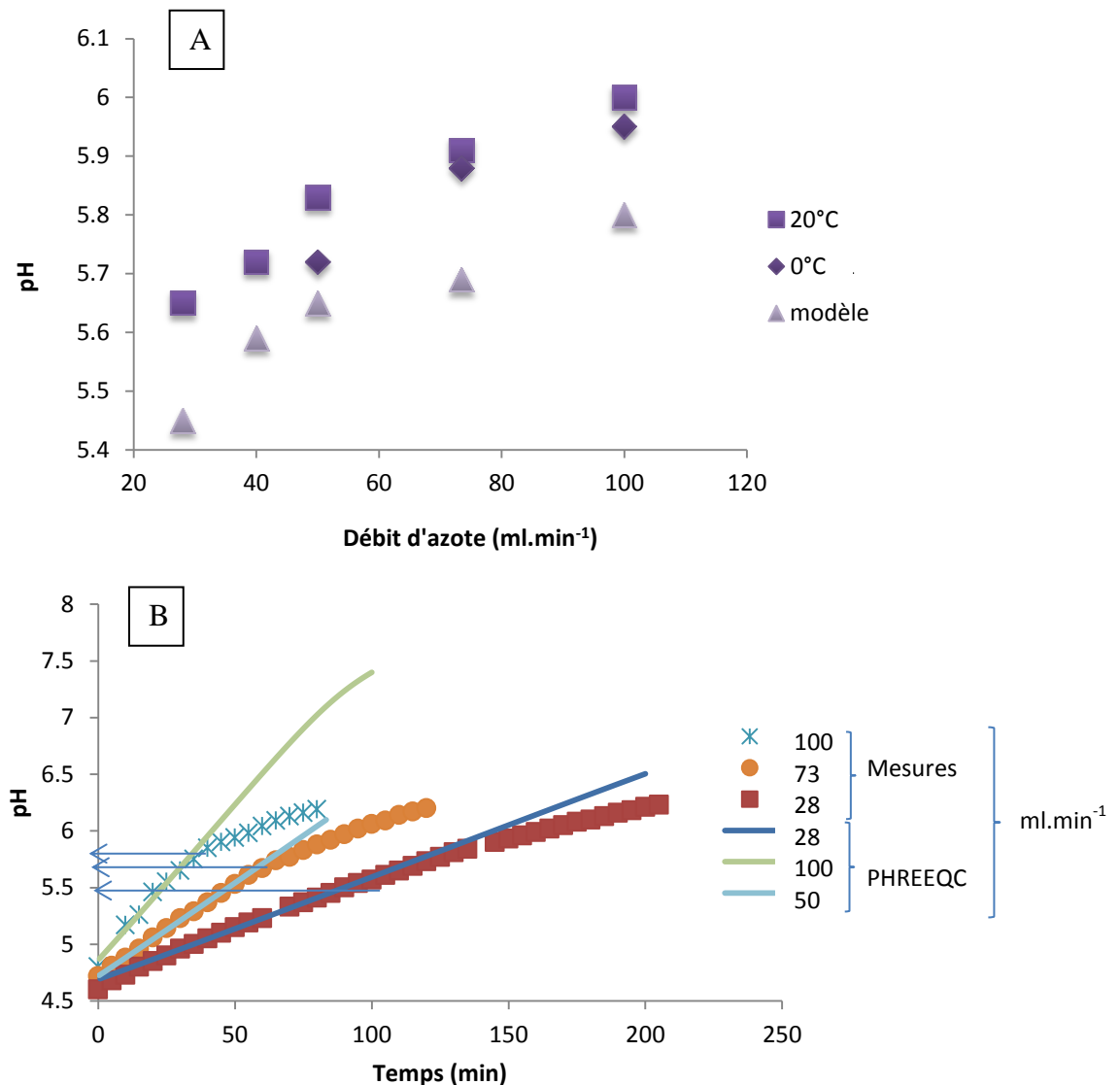


Figure II-31 A. pH de précipitation en fonction des débits d'azote et pour les deux températures. B. Calage des équations de dégazage sur le début des pH mesuré pour trois débits différents (en  $\text{ml.min}^{-1}$ ).

Ce qui ressort de cette modélisation, c'est que les temps à partir desquels la calcite commence à précipiter ainsi que les pH de précipitation sont différents. Plus le débit va être faible et plus le pH de précipitation va être bas. Ces pH varient entre 5,8 et 5,4 et ils sont plus faibles pour les faibles températures. Ces pH définis sont proches des pH définis visuellement, lors de l'expérience. Les IS de précipitation sont également relativement importants (entre 0,96 et

0,84 ; Tableau II-5), le dégazage forcé entraînant une précipitation précoce. De plus, il n'y a pas d'inhibiteurs présents dans la solution.

Par la suite, le modèle de précipitation défini par Plummer en 1978 (Figure II-32) a été ajouté au modèle de dégazage (Partie II-2). Selon Zhang and Dawe (1998), il est possible de modéliser la cinétique de précipitation de la calcite avec uniquement l'évolution du pH. Leur modélisation a donné des résultats satisfaisants sur leurs données, tout comme ceux obtenus ici.

Débit d'azote	k (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	A/V (cm <sup>-1</sup> )	IS de précipitation	Taux de précipitation
100	3,4.10 <sup>-5</sup>	22	0,96	2,1.10 <sup>-6</sup>
73,4	2,0.10 <sup>-5</sup>	8	0,92	1,4.10 <sup>-6</sup>
50	1,7.10 <sup>-5</sup>	6,5	0,87	1,3.10 <sup>-6</sup>
40	1,5.10 <sup>-5</sup>	5	0,86	1,1.10 <sup>-6</sup>
28	1,1.10 <sup>-5</sup>	3	0,84	7,8.10 <sup>-7</sup>

Tableau II-5 Données des paramètres de calage des modèles de dégazage et de précipitation, et calcul des taux de précipitation à partir de ces modèles.

En modifiant le rapport A/V et l'indice de saturation (défini avec le modèle de dégazage) à partir duquel la calcite commence à précipiter, nous arrivons à modéliser l'évolution du pH. Cela donne des valeurs de k et de rapports A/V différentes en fonction de la vitesse de dégazage (Tableau II-5). Plus le débit est faible et plus les facteurs k et A/V sont faibles, donc plus la surface d'échange est faible (car moins d'azote est injecté).

L'indice de saturation du début de la précipitation, déterminé à l'aide des équations de dégazage en fonction du pH de précipitation, va également diminuer légèrement, entre 0,96 et 0,84 pour les débits de 100 ml.mn<sup>-1</sup> (le plus important) et de 28 ml.mn<sup>-1</sup> (débit minimal) respectivement (Tableau II-5). Cela donne une relation linéaire. Cet indice de saturation diminue car le changement de spéciation, *i.e.* la production d'ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, se fait plus



lentement pour un dégazage plus faible. La précipitation a ainsi le temps de se mettre en place avant.

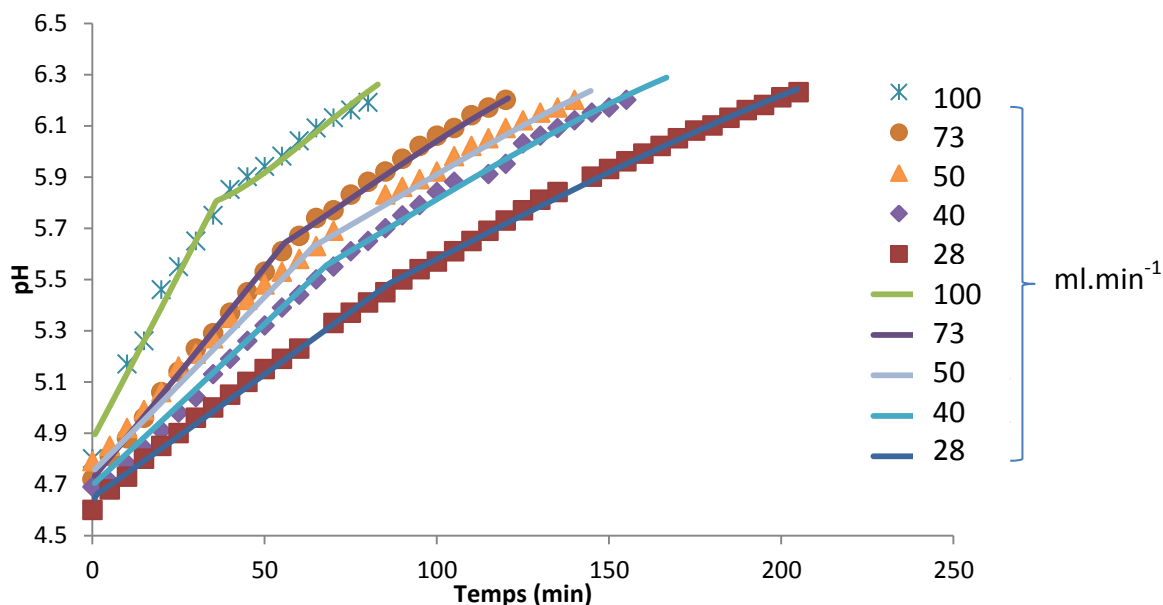


Figure II-32 Calage des modèles PHREEQC (dégazage + précipitation) sur les valeurs de pH en fonction du temps.

Le poids de la calcite précipitée pendant ces expérimentations varie très peu, mais l'incertitude sur les mesures de pesée reste importante. En effet, au vu de la faible quantité de calcite récoltée et du fait que des pertes au cours de la filtration sont fortement probables (la perte étant estimée à 10-20% en moyenne), ce poids n'est qu'une indication et ne permet pas de faire des quantifications précises. Ces poids sont compris entre 20 et 30 mg, et ils sont en moyenne plus faibles pour les basses températures. Cette quantité ne va pas uniquement dépendre de la vitesse de dégazage mais aussi de la quantité de calcium initiale en solution et du temps de manipulation. C'est pour cette raison qu'il nous faut raisonner en termes de taux de précipitation.

Lorsque nous calculons des taux de précipitation avec les résultats obtenus grâce au modèle de Plummer (1978) sur la base de l'Equation II-32 (qui correspond à la variation de la concentration de calcium en fonction du temps total de l'expérience), nous voyons que celui-ci décroît avec le débit d'azote qui diminue.

## Equation II-32

$$R = \frac{Ca_0 - Ca_f}{time}$$

Nous déterminons donc un taux de précipitation moyen à l'échelle de l'expérience entière, taux de précipitation qui n'est pas constant du début à la fin. En effet, celui-ci est dépendant du pH, de l'indice de saturation ainsi que de la force ionique (Zuddas and Mucci, 1998). Sachant que tous ces paramètres varient au cours du temps, le taux de précipitation va varier. Ce taux de précipitation moyen permet tout de même de déterminer l'effet de la vitesse de dégazage.

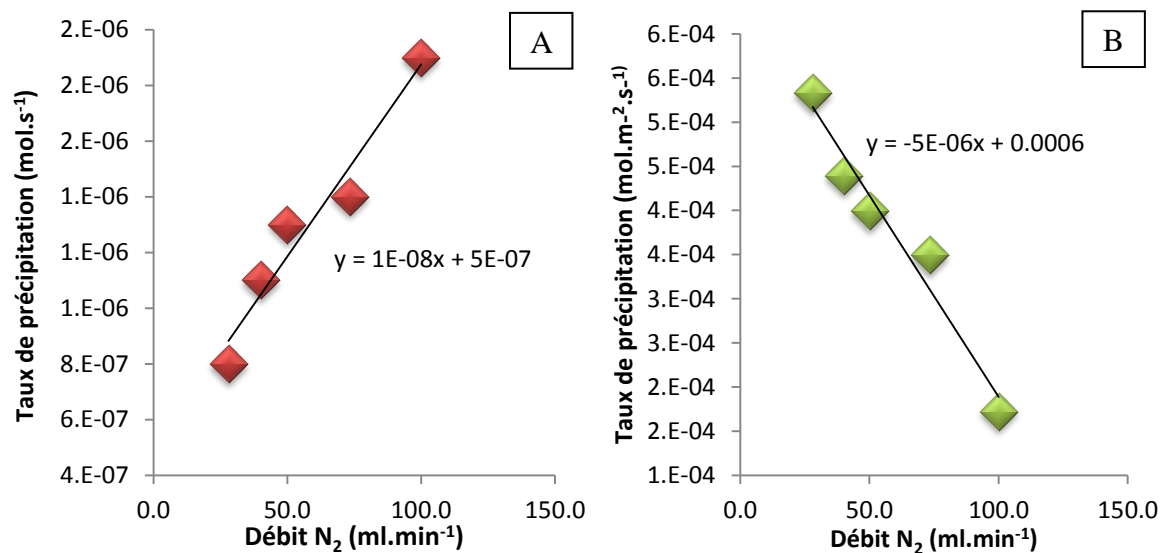


Figure II-33 A. Evolution du taux de précipitation total. B. Evolution du taux de précipitation pondéré par les valeurs de surface d'échange définie par le modèle de Plummer.

Les taux de précipitation calculés avec le modèle de Plummer (1978) calculé sous PHREEQC sont supérieurs aux taux de précipitation calculés avec la valeur de Ca<sup>2+</sup> mesurée sur le solide (correspond à la quantité de solide précipité). Les valeurs obtenues sont respectivement du débit le plus important au plus faible: 4,2.10<sup>-7</sup>, 2,5.10<sup>-7</sup>, 2,4.10<sup>-7</sup>, 1,53.10<sup>-7</sup>, 1,1.10<sup>-7</sup> mol.s<sup>-1</sup> (Annexe 4). Cette évolution du taux de précipitation peut s'expliquer avec la perte de calcite au moment de la filtration, mais également avec le fait que la chimie initiale décrite dans le modèle n'était pas la même que celle des expérimentations. Cette deuxième hypothèse est basée sur le fait que l'indice de saturation était probablement légèrement inférieur à 0 (valeur

qui a été utilisée dans le modèle pour recalculer la chimie initiale), ce qui a pu diminuer la quantité de calcium en solution. Ceci montre que ces valeurs de taux de précipitation restent des sorties d'un modèle théorique et sont donc à prendre avec précaution. La validation de ces évolutions pourrait passer par la mesure de la quantité de calcium initiale en solution.

Lorsque la valeur de taux de précipitation est ramenée à la surface spécifique (déterminée avec la valeur de  $A/V$  avec  $V = 500\text{mL}$ ), il diminue quand le débit augmente (Figure II-33 B). L'augmentation de la surface d'échange favorise donc plutôt le dégazage que la vitesse de précipitation. C'est ce qui est observé avec le rapport  $k/(A/V)$  qui augmente au fur et à mesure que le débit d'azote diminue, ce qui signifie que la précipitation est de plus en plus minoritaire face au dégazage. De plus, le temps d'échange entre les bulles d'azote et les cristaux de calcite qui se sont formés va faire que la précipitation augmente avec le débit qui diminue.

### II.5.3 Effet de la température

Les expériences ont été effectuées à  $0^{\circ}\text{C}$  et à  $20^{\circ}\text{C}$  (Tableau II-6, Figure II-30). Pour chacune des températures, le pH évolue de la même façon pour les débits importants mais force est de constater que son évolution est plus lente à basse température et pour les débits plus faibles.

A faible température, le  $\text{CO}_2$  est plus soluble dans l'eau, ce qui va réduire d'autant le processus de dégazage. En effet, le dégazage qui dépend de la constante de Henry, va être fonction de la température : plus la température décroît, plus la constante diminue et plus le dégazage est faible.

Si l'on compare les valeurs déterminées à  $20^{\circ}\text{C}$  à celles définies à basse température, et ceci pour un même débit, les valeurs de la constante  $k$  sont proches tandis que les valeurs du rapport  $A/V$  sont bien plus faibles, tout comme les valeurs du taux de précipitation (Tableau II-6). Le taux de précipitation va donc être plus faible et l'indice de saturation auquel la calcite commence à précipiter est plus important. Ceci s'explique par le fait que, la calcite étant plus soluble dans l'eau à faible température, il faut plus d'énergie pour que les cristaux de calcite se forment.

Les variations de température vont donc impacter la précipitation et non le dégazage. Comme cela a été vu dans la partie théorique (partie II.1), les variations de température n'impactent que très peu le dégazage, contrairement à la précipitation. La température a principalement un

effet sur la surface d'échange au moment de la précipitation: une décroissance de la température va provoquer une diminution de la surface d'échange, ce qui entraîne une diminution du taux de précipitation, la nucléation se produisant dans un espace amoindri. A cela doivent s'ajouter les constantes de réaction qui diminuent lorsque la température diminue.

Débit d'azote	Température (°C)	k (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	A/V (m <sup>-1</sup> )	IS de précipitation	Taux de précipitation (mol.s <sup>-1</sup> )
100	20	3,4.10 <sup>-5</sup>	22	0,96	2,1.10 <sup>-6</sup>
73,4	20	2,0.10 <sup>-5</sup>	8	0,92	1,4.10 <sup>-6</sup>
50	20	1,7.10 <sup>-5</sup>	6,5	0,87	1,3.10 <sup>-6</sup>
100	2	3,5.10 <sup>-5</sup>	8,5	0,92	1,3.10 <sup>-6</sup>
73,4	2	2,2.10 <sup>-5</sup>	7	0,9	1,1.10 <sup>-6</sup>
50	2	1,3.10 <sup>-5</sup>	2,5	0,8	5,6.10 <sup>-7</sup>

Tableau II-6 Paramètres de calage des modèles de dégazage et de Plummer. Comparaison des deux températures d'expérimentation.

L'évolution temporelle de la dépendance de la précipitation de la calcite avec la quantité de calcium initiale et la température, peut être reliée à une évolution temporelle de calcium dans la solution, qui peut être exprimée par une exponentielle décroissante (Buhmann and Dreybrodt 1985b ; Equation II-33).

#### Equation II-33

$$[Ca^{2+}](t) = [Ca^{2+}]_{eq} + ([Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]_{eq}) \times e^{-\frac{t}{\tau}}$$

où  $[Ca^{2+}]_{eq}$  représente la concentration du calcium à l'équilibre et  $[Ca^{2+}]_0$  la concentration initiale en mol.l<sup>-1</sup> ;  $[Ca^{2+}]_{eq}$  dépend de la pCO<sub>2</sub> et des constantes de réaction qui sont thermo-dépendantes ;  $\tau$  correspond au temps de conversion entre HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et le CO<sub>2</sub>, qui est la réaction limitante. Le paramètre  $\tau$  peut être exprimé comme étant égal à  $\tau = \frac{d}{a}$  où d est l'épaisseur de la colonne d'eau et a, une constante cinétique en cm.s<sup>-1</sup>. Cette constante représente le facteur

de proportionnalité entre le taux de précipitation de la calcite et la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  disponible. Elle dépend de la température.

La constante cinétique « a » va être plus faible à basse température (Baker et al., 1998). Plus cette réaction de précipitation va être rapide et plus  $\tau$  va être faible donc plus la quantité de calcite qui va précipiter va être grande. De plus, à faible température, le paramètre  $\tau$  va être plus important (Baker et al. 1998), ce qui induit une réduction de la quantité de calcite qui précipite. Cet effet est dû au fait qu'à faible température, les réactions sont ralenties et que la solubilité de la calcite est plus forte. Ainsi, pour un même pH, la quantité de calcite qui aura précipité sera donc plus faible dans le cas de faibles températures et de fortes vitesses de dégazage.

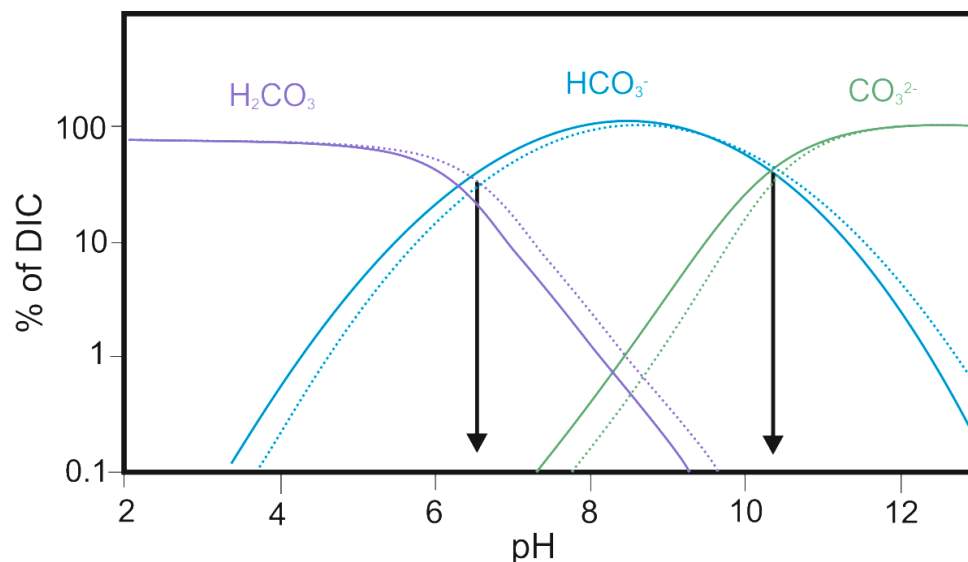


Figure II-34 Système calco-carbonique en fonction de la température (ligne pointillée = faible température). Les flèches noires correspondent aux changements de l'espèce majoritaire en solution.

Pour finir, la spéciation des espèces de carbone est différente en fonction de la température (Figure II-34). Le changement de l'espèce majoritaire en solution se fait à un pH plus important à basse température. De ce fait, l'indice de saturation à partir duquel la calcite va précipiter sera atteint à un pH plus important.

### II.5.4 Effet de l'indice de saturation initial-Expérience sans dégazage

Pour cette expérience sans dégazage, puisque la quantité de calcium n'est pas restée constante au cours de l'injection, le taux de précipitation a varié au cours du temps. En effet, l'IS a varié alors que le pH est resté constant grâce au tampon utilisé ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). La diminution de l'alcalinité est uniquement due à la précipitation.

Nous avons calculé (i) un indice de saturation avant l'ajout de  $\text{CaCl}_2$  et (ii) après ajout de  $\text{CaCl}_2$ , un indice de saturation en additionnant les quantités de calcium dans les deux réservoirs. Pour finir, nous avons également calculé l'IS final, à l'aide des concentrations mesurées, ce qui nous a permis de déterminer la quantité de  $\text{CaCO}_3$  qui a précipité et celle qui n'a pas précipité (Tableau II-7).

Malgré que l'indice de saturation soit resté relativement élevé à la fin d'expérimentation (entre 0.8 et 1.6), il a cependant diminué au fur et à mesure de la réaction, ce qui prouve que la précipitation a eu lieu. L'augmentation du temps d'expérience pourrait permettre la précipitation de la majeure partie de la calcite.

pH	IS initial avec somme des deux réservoirs	IS après précipitation	Quantité de calcite mesurée (mg)	Quantité de calcite PHREEQC (mg)
8,9	1,80	0,85	55	60
8,7	2,0	1,50	21,2	30
8,7	2,1	1,48	72,4	100
8,7	2,25	1,60	110	130

Tableau II-7 Résultats des indices de saturation calculés sous PHREEQC et de la quantité de calcite mesurée.

Toutefois, d'après Gebrehiwet et al. (2012), l'ajout trop important de calcium devient limitant et fait diminuer le taux de précipitation. C'est aussi ce que montre Wolthers et al. (2012) avec un taux de précipitation dépendant du rapport  $\text{aCO}_3^{2-}/\text{aCa}^{2+}$ . Le taux de précipitation varie en suivant une gaussienne centrée autour d'une valeur du rapport  $\text{aCO}_3^{2-}/\text{aCa}^{2+}$  pour laquelle la précipitation est maximale. De ce fait, quand la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  va être très importante par rapport à la concentration en ions carbonate, le taux de précipitation va en être d'autant plus diminué.

Les ratios obtenus en fin d'expérience sont compris entre  $4.10^{-4}$  et  $1.10^{-3}$ , ce qui selon Wolthers et al. (2011) donne un faible taux de précipitation.

Enfin, il y a une relation entre la quantité de calcite qui a précipité et l'indice de saturation initial (Tableau II-7). Plus l'indice de saturation va être important et plus la quantité de calcite précipitée va l'être également, en relation avec l'augmentation du calcium et des ions bicarbonates en solution.

Cependant, nous voyons que, pour l'expérience avec le plus faible IS, la quantité de calcite qui a précipité est plus importante. Ceci peut être expliqué par le fait que le pH était plus important au moment de l'expérience. En effet, comme nous l'avons vu dans les modèles réalisés sous PHREEQC, le pH initial impacte la quantité de calcite qui va précipiter avec l'augmentation des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution. Les taux de précipitation calculés (PHREEQC) sont alors proches des quantités mesurées, aux pertes de filtration près.

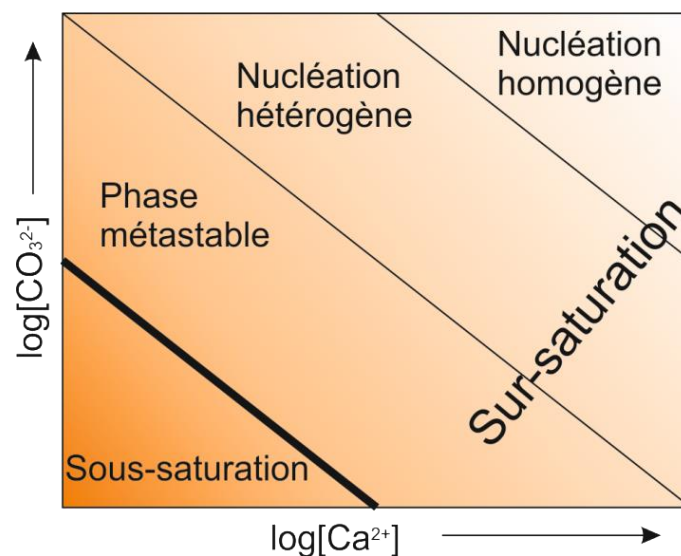


Figure II-35 Evolution de la nucléation de la calcite en fonction des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  et donc de la saturation.

L'indice de saturation important va augmenter la vitesse de précipitation. Cependant, si la solution est très sursaturée, une nucléation homogène va se produire, ce qui signifie que les cristaux de calcite émergent de la solution elle-même. A l'inverse, si le SI initial est faible (en dessous la limite de la précipitation homogène de la calcite), une quantité plus faible de calcite va précipiter au début de l'expérimentation.

Le degré de saturation a aussi un effet significatif sur les processus de cristallisation (Figure II-35). La cristallisation de la calcite commence pas à pas avec la formation d'un germe de cristal ou nucleus (Gebauer et al., 2008). Par la suite, la croissance cristalline peut se produire. La Figure II-35 basée sur les travaux Nielsen and Toft (1984), représente les différents régimes de saturation en association avec les mécanismes de croissance des cristaux.

En regard de nos résultats, puisque les indices de saturation lors des expériences avec dégazage sont faibles, la nucléation n'était pas homogène. Cependant, lors des expériences sans dégazage, les indices de saturation étaient plus importants, indiquant le début de formation de cristaux de calcite.

### **II.5.5 Evolution de la composition isotopique.**

Dans cette partie, vont être présentés les résultats des isotopes stables pour les trois types d'expériences sur la calcite et pour la solution. Pour cela, l'impact de la vitesse de dégazage sur ces deux isotopes (oxygène 18 et carbone 13) sera étudié et les facteurs de fractionnement associés à ces isotopes seront calculés pour les différentes expériences.

#### **II.5.5.1 Oxygène 18 de l'eau**

Lors des expériences avec dégazage, alors qu'il devrait y avoir un fractionnement au moment du dégazage et de la précipitation, aucune évolution du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau n'est observée en fonction du débit. En effet, comme il a été vu précédemment, cette rééquilibration est très lente (Beck et al., 2005b; Uchikawa and Zeebe, 2012), de l'ordre de l'heure à la journée, tandis que les expériences où le dégazage et la précipitation ont lieux ne durent que 200 minutes au maximum. Cet équilibre n'a donc pas le temps de s'établir. De plus, le temps d'équilibration augmente à faible température.

Dans le cas des expérimentations à basse température, les signatures isotopiques de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  sont équivalentes à celles à 20°C (en moyenne à 20°C,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -8,06\text{‰}$  et à 2°C  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -8,05\text{‰}$ ).

Il a aussi été observé une légère différence de 0,3‰ entre les valeurs en oxygène 18 initiales de l'eau et les valeurs finales. Au vu des temps de rééquilibration importants, la teneur en  $^{18}\text{O}$  mesurée initialement devrait être équivalente la teneur finale. Cette différence peut être due à



un biais analytique (proche de 0,3‰) du fait de la quantité de CO<sub>2</sub> très importante et qu'il n'a pas été totalement dégazé.

### II.5.5.2 Le carbone 13 du CID

Le CID possède une signature isotopique en <sup>13</sup>C plus appauvrie lors du dégazage à faible débit, comparé au dégazage à fort débit. Pour une forte vitesse de dégazage, le facteur de fractionnement au moment de la précipitation va être moins significatif. C'est le fractionnement au moment du dégazage qui est majoritaire. En revanche, pour des faibles vitesses de dégazage (temps total expérimental supérieur à 50 ml.min<sup>-1</sup>), l'influence du fractionnement lié à la précipitation de calcite augmente (Figure II-36), d'où un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  appauvri. Le même effet est observé pour les faibles températures, excepté le point le plus enrichi. Ce point pourrait correspondre à une erreur analytique mais cette valeur n'a pas pu être vérifiée du fait de la complexité de duplication de l'expérimentation et de sa mesure.

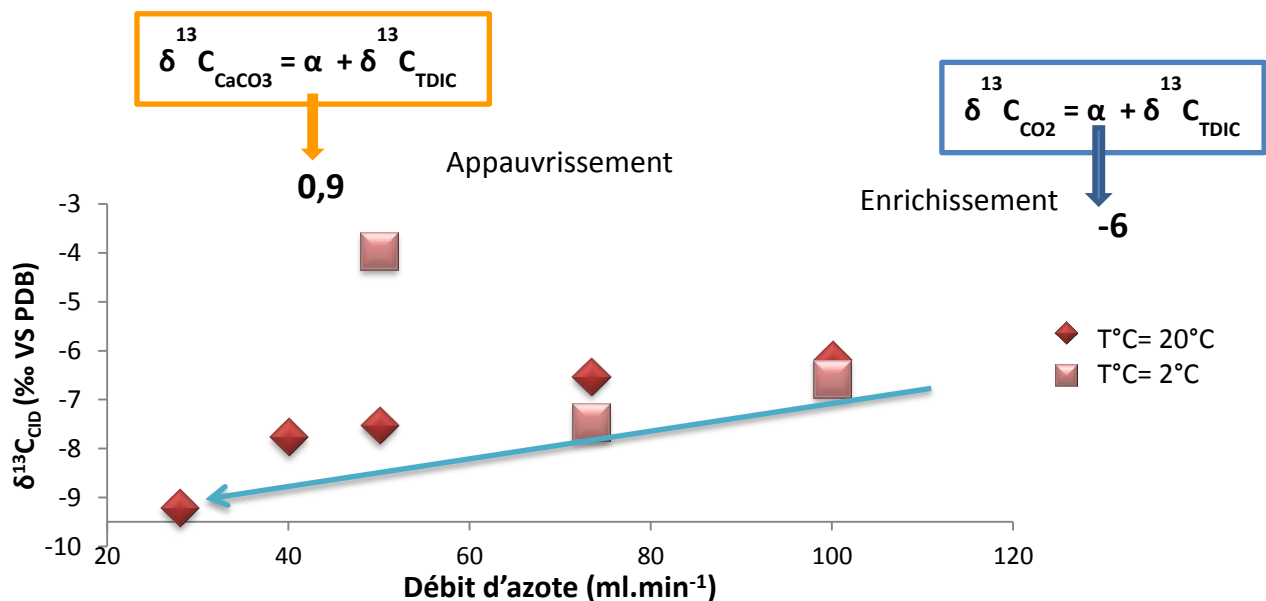


Figure II-36 Evolution de  $\delta^{13}\text{C}$  du CID final en fonction du débit d'azote. La flèche représente les temps de réaction croissants

Comme cela a été vu dans la partie II-2, les fractions de carbone qui s'incorporent à la calcite et celles qui se transforment en CO<sub>2(g)</sub> vont être différentes en fonction de la différence entre

taux de précipitation et taux de dégazage. Plus le dégazage va être important, plus la fraction de carbone constituant le  $\text{CO}_2$  va l'être.

Selon l'hypothèse que l'évolution du carbone 13 du CID va suivre une distillation de Rayleigh, cette évolution va dépendre des fractions de carbone qui partent dans la calcite et dans le  $\text{CO}_2$  respectivement. Dans les études de Scholz et al. (2009a), Polag (2012) et Dreybrodt (2008), l'approximation est faite que ces fractions se répartissent pour moitié dans chaque réservoir. Cette approximation peut être faite uniquement dans certaines conditions, et pour un taux de précipitation constant. Elle n'est donc pas toujours valide.

Les évolutions en distillation de Rayleigh vont être légèrement différentes car les fractions de carbone intégrées dans le  $\text{CO}_2$  en comparaison à celles intégrées dans la calcite vont varier en fonction de la vitesse de dégazage. Ces évolutions seront différentes même si les facteurs de fractionnement cinétiques sont équivalents car les pH sur lesquels nous travaillons sont équivalents. Donc, pour un fort débit, l'influence du fractionnement avec le  $\text{CO}_2$  va être plus importante que celle avec la calcite, ce qui est cohérent avec les valeurs trouvées ici.

#### II.5.5.3 Fractionnement CID-calcite (carbone 13).

##### *Expérience avec dégazage*

D'après les calculs des facteurs de fractionnement entre le CID et la calcite, ceux-ci sont fortement négatifs (entre -18 et -4,2‰, à 20°C et entre -5,4 et -2,14‰ à 2°C ; Annexe 4). De plus, ces facteurs sont plus élevés pour les basses températures que ceux déterminés à 20°C car les vitesses de réaction sont plus faibles à basse température, et de ce fait, l'effet cinétique est moins important.

La signature isotopique de la calcite récoltée est donc plus appauvrie que celle du CID (Romanek et al., 1991). Si la calcite est plus appauvrie, c'est qu'elle a réagi avec une phase plus appauvrie que le CID obtenu au final.

Le facteur de fractionnement CID-calcite dépend du pH et de la quantité relative de chaque espèce de carbone en solution. Selon Romanek et coauteurs (1991), le  $\text{CO}_2$  est beaucoup plus appauvri que la calcite (environ 10‰) mais aussi que les bicarbonates (9‰). La calcite réagit donc probablement avec le  $\text{CO}_2$  gazeux ou le  $\text{CO}_2$  aqueux. Cependant, ce fractionnement semble être dépendant de la température. En effet, plus la température est importante et plus le fractionnement est important, appauvrissant encore plus la signature isotopique de la calcite et

alors qu'aucun effet de la température n'est visible sur le CID. Cette conclusion est confortée par de nombreuses études qui montrent qu'il n'y a pas d'effet de température (Jiménez-Lopez et al., 2001; Romanek et al., 1991). De même, il n'y a aucune relation avec le taux de précipitation, donc pas d'effet cinétique sur le fractionnement du carbone 13.

Si nous nous référons à la valeur du facteur d'enrichissement CID-calcite obtenue avec la Badoit, nous obtenons une valeur égale à 2.37, valeur proche du facteur de fractionnement entre les ions  $\text{HCO}_3^-$  et la calcite déterminé par Deines en 1974. Sachant que le pH de précipitation se situe autour de 8 (contrairement autres expériences où il est inférieur à 6), cette valeur obtenue correspond à la logique décrite.

#### *Expérience sans dégazage*

Les facteurs de fractionnement calculés sont compris entre 4.6‰ et 3.9‰ (Annexe 4). La valeur la plus importante est tout de même obtenue pour l'expérience à pH=8,9, ce qui confirme l'effet du pH sur ces facteurs de fractionnement. Aucune relation n'est observée entre ces facteurs et les différences d'IS. En raison de la faible quantité de points analytiques, nous n'avons pu décrire aucune évolution.

Au vu des pH, nous pouvons considérer que le CID est équivalent à  $\text{HCO}_3^-$ . Ces facteurs de fractionnement sont légèrement supérieurs à celui déterminé par Deines en 1974 (2‰), et au-dessus de celui déterminé par Romanek et al. (1991) qui est de -1‰. Cependant, les facteurs que nous avons obtenus sont plus proches d'un facteur de fractionnement aragonite- $\text{HCO}_3^-$  qui est égal en moyenne à 3‰ (Romanek et al., 1991) C'est peut-être de l'aragonite qui précipite ici.

Comme pour le dégazage, le facteur de fractionnement du carbone 13 entre le CID et la calcite est donc bien dépendant du pH. Plus le pH est faible et plus le facteur de fractionnement CID-calcite va l'être aussi car il dépend de la quantité relative de chaque espèce en solution. Ce sont les facteurs de fractionnement de chaque espèce de carbone avec la calcite qui vont être constant à une température donnée.

#### II.5.5.4 Fractionnement oxygène 18.

L'ensemble des facteurs de fractionnement calculés pour les expériences de dégazage à 20°C sont bien inférieurs aux valeurs d'équilibre. Ces facteurs de fractionnement calculés sont

compris entre 20,2 et 24,4‰. Ces dernières valeurs sont proches de celles mesurées par Watkins et al. (2014) lors de ces expérimentations cinétiques (entre 16 et 23‰).

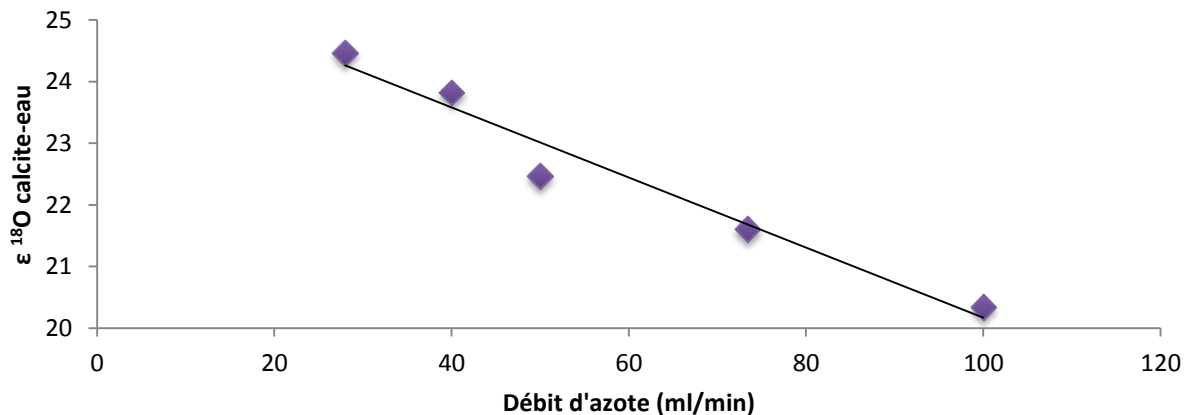


Figure II-37 Relation  $10^3 \ln \alpha_{\text{calcite-eau}}$  avec la vitesse de dégazage.

D'autre part, pour les faibles températures (2°C), ces facteurs sont supérieurs à ceux déterminés à 20°C, ce qui est une évolution cohérente. Le fait que le facteur de fractionnement soit plus important pour les faibles températures montrent bien que les réactions vont être plus lentes, et que le réseau cristallin de la calcite va donc avoir le temps de faire une sélection des isotopes les plus lourds. L'équilibre va alors commencer à se mettre en place.

Pour l'oxygène 18 et contrairement à ce que nous observons avec le carbone 13, il y a une relation linéaire entre la vitesse de dégazage -et donc le taux de précipitation- et le facteur de fractionnement (Figure II-37), et ce pour les deux températures. Cette relation est en accord avec les observations de Dietzel (2009) et Tang et coauteurs (2008).

Les facteurs de fractionnement déterminés lors des expériences sans dégazage sont supérieurs à ceux déterminés avec l'expérience de dégazage (26,17‰, 26,19‰ et 26,4‰), avec aucun effet de la variation d'IS.

Pour l'eau de Badoit, pour laquelle (i) la précipitation est également très rapide et (ii) l'indice de saturation auquel débute la précipitation est important (1.5), le facteur de fractionnement est de 29,8‰, soit supérieur de plus de 5‰ aux valeurs citées précédemment, se rapprochant ainsi de la valeur déterminée par Kim et O'Neil (1997) qui est de 29,7‰.

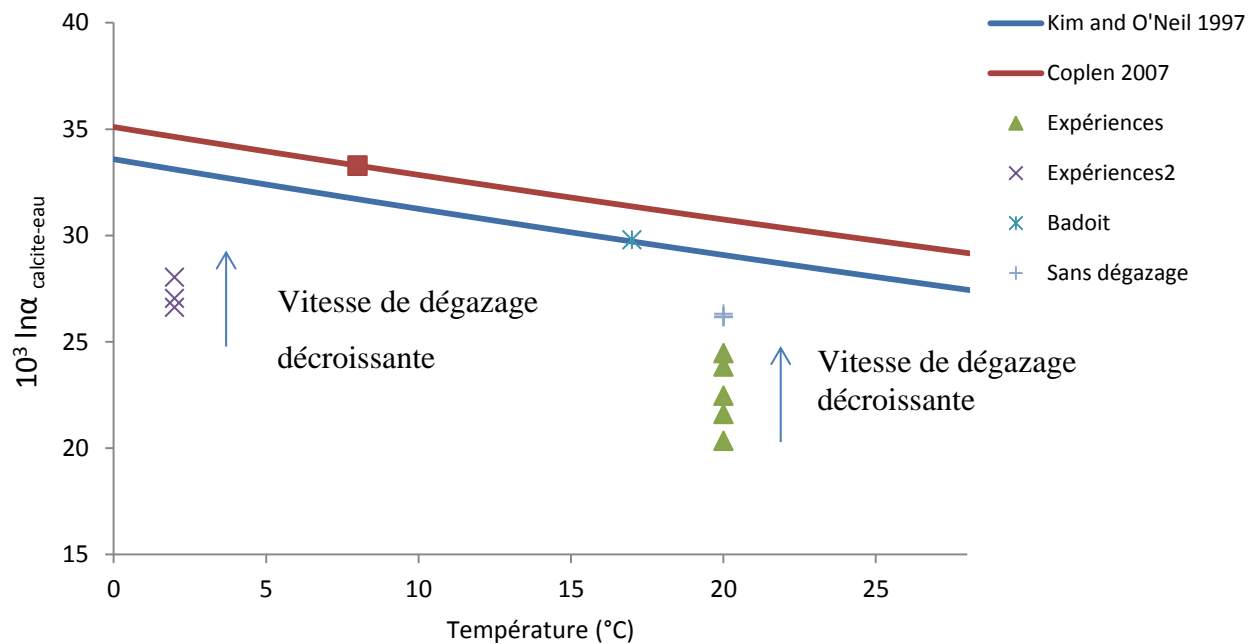


Figure II-38 Fractionnement isotopique de l'oxygène 18 entre l'eau et la calcite. Les lignes correspondent aux droites d'équilibre définies par Coplen en 2007 (ligne rouge) et Kim et O'Neil en 1997 (ligne bleue).

Ces facteurs de fractionnement entre l'eau et la calcite ont donc été comparés aux droites de Coplen (définie en 2007) et Kim et O'Neil (définie en 1997), déterminées respectivement in situ et expérimentalement (Figure II-38).

Sur cette figure (Figure II-38), deux effets sont observés en relation avec l'indice de saturation et avec le dégazage important qui provoque un effet cinétique.

- (i) Une solution qui est sursaturée va avoir tendance à favoriser la réaction qui va dans le sens de la précipitation et non dans le sens de la dissolution ; ceci va impliquer un décalage encore plus important du fractionnement isotopique vers un fractionnement cinétique.
- (ii) Dans le cas des expériences avec dégazage forcé, la précipitation et le dégazage sont très rapides; l'équilibre entre l'oxygène 18 de l'eau et les espèces de carbone en solution est donc loin d'être atteint. Le dégazage important de  $\text{CO}_2$  rompt l'équilibre entre  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . En effet, la composition isotopique du solide étant contrôlée par le flux net d'isotopes lourds et légers de la solution à la phase solide (DePaolo, 2011; Nielsen et al., 2013), le ratio de  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  dans la calcite va dépendre du taux de

$C^{16}O^{16}O^{18}O^{2-}$  et  $HC^{16}O^{16}O^{18}O$  vs le taux de  $C^{16}O_3^{2-}$  et  $HC^{16}O_3^-$  incorporé au niveau des sites vacants.

Les échanges isotopiques entre  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$  affectent donc partiellement le fractionnement entre la phase solide et la phase liquide et ceci, pendant la croissance de la calcite tout comme le fractionnement cinétique (Dietzel et al., 2009). Ainsi, la précipitation de la calcite ne se fait pas à l'équilibre isotopique. Toutefois, plus le temps de résidence de  $HCO_3^-$  dans l'eau sera grand et plus la précipitation tendra vers l'équilibre.

## II.6 Conclusion

Les premiers modèles ont permis de déterminer quels étaient les principaux facteurs responsables de la précipitation des carbonates. Pour faire ces modèles, deux équations ont été utilisées : (i) une équation décrivant le dégazage, et (ii) une équation décrivant la précipitation.

Concernant le dégazage seul (*i.e.* sans précipitation), les principales variables étaient la constante de réaction (qui contrôle la vitesse de dégazage), la température et la composition initiale de la solution. Ces modèles ont permis de déterminer que les évolutions du pH et du CID n'étaient pas très sensibles à la température. De plus, la vitesse de dégazage n'a pas d'impact sur l'évolution du système calco-carbonique. Seule la chimie initiale ou finale de la solution va contrôler l'évolution de ces réactions et la rééquilibration entre les trois espèces de carbone. Ces observations ont été confirmées par les expériences en laboratoire réalisées à différents pH. Ces expériences ont aussi permis de caractériser la constante cinétique  $k$ , qui correspond au rapport du coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans l'eau sur la surface d'échange. Cette dernière correspond à l'échange entre les bulles d'azote et les bulles de  $\text{CO}_2$  et dépend de la force ionique.

D'un point de vue isotopique, au vu des temps d'équilibration longs (Zeebe, 1999), l'équilibre n'est pas atteint. Cependant, il est possible de modéliser l'évolution du carbone 13 du CID à l'aide d'une équation de type distillation de Rayleigh, avec un facteur de fractionnement cinétique.

Ces expériences ont aussi mis en évidence que le  $\text{CO}_2$  aqueux contrôlait les échanges avec l'atmosphère. Ces conclusions sont également valables pour des eaux plus minéralisées, dont la composition chimique est proche de celle des eaux de la source de l'Ours (*i.e.* eaux de Badoit).

Ces expérimentations sont une première approche pour comprendre les liens entre pH, vitesse de dégazage, évolution du système calco-carbonique et fractionnement isotopique. Cependant, il faudrait, pour confirmer l'effet de la température, en réaliser à faibles températures. De plus, pour confirmer l'effet du pH, il faudrait reprendre cette expérience pour un pH où  $\text{CO}_3^{2-}$  est majoritaire.

A la suite, des expériences avec un dégazage forcé, incluant la précipitation, ainsi que d'autres expérimentations, sans dégazage mais avec précipitation, ont été réalisées.

Pour le premier type d'expérience, des modèles de dégazage comme ceux réalisés précédemment ont permis de déterminer le pH de précipitation, qui est de plus en plus faible avec la vitesse de précipitation. A ce modèle a été ajouté le modèle de précipitation, modèle qui a été calé en modifiant le paramètre  $A/V$ , correspondant dans ce cas-là à une surface d'échange entre les bulles d'azote, le solide et la solution. Cette surface d'échange diminue lorsque le débit d'azote injecté décroît. Avec ces modèles, des taux de précipitations ont été déterminés et ne correspondent pas à ceux déterminés avec les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  du solide mesurées.

Concernant les expériences sans dégazage, nous avons prouvé que l'indice de saturation initial va contrôler la quantité de calcite qui va précipiter. Plus l'indice de saturation initial est important et plus la quantité de calcite précipitée l'est aussi.

La température a également un impact à la fois sur la quantité de calcite qui précipite et la surface d'échange au moment de la précipitation.

D'un point de vue isotopique, le carbone 13 du CID évolue en fonction de la fraction de carbone formant du  $\text{CO}_2$  et de celle formant de la calcite. L'oxygène 18 de l'eau ne varie ni en fonction des différentes vitesses de dégazage ni de la température, ce qui reste logique vu le nombre de mole d'eau par rapport au nombre de mole de CID. Il n'y a donc pas d'équilibre entre le  $\text{CO}_2$  et l'eau.

Le facteur de fractionnement du carbone 13 entre le CID et la calcite va être principalement contrôlé par le pH plus que par la cinétique et la température. Ceci est clairement mis en évidence par les différences importantes de résultats entre les expériences réalisées à différents pH. Concernant le fractionnement de l'oxygène 18 entre la calcite et l'eau, il y a un effet du taux de précipitation (et principalement de la vitesse de dégazage) auquel s'ajoute un effet de la température. Le pH est nettement moins impactant.

Ces expériences là aussi représentent une première approche essentielle mais toutefois qui reste à améliorer. Pour aller plus loin, certaines améliorations sont à considérer :



- ✓ pour les expériences de dégazage, il faudrait avoir une idée bien plus précise de la chimie initiale, qui permettrait de confirmer l'utilisation du modèle de Plummer (1978).
- ✓ pour les expériences sans dégazage, il faudrait injecter le  $\text{CaCl}_2$  beaucoup plus lentement pour avoir un taux de précipitation constant et simplifier l'étude des isotopes.

Le détail des mécanismes d'incorporation de ces isotopes sera discuté dans le dernier chapitre. Les résultats obtenus avec ces expériences seront aussi comparés aux résultats obtenus sur les travertins de la source de l'Ours.

### **III. Chapitre 3 :**

---

**Mécanismes de précipitation des travertins issus de la source de l'Ours : liens avec les conditions hydro-climatiques.**

Afin de déterminer la nature du lien entre les conditions de précipitation des travertins, l'enregistrement chimique/isotopique et les conditions climatiques, les travertins en cours de formation doivent être étudiés. Les travertins issus de la source de l'Ours ont été choisis pour cette étude. Cette source est située dans le Massif Central français (région d'Auvergne) et plus précisément dans la plaine de la Limagne (400 km de Paris), où elle émerge au niveau de la plaine alluviale de l'Allier (Figure III-1). Le contexte géologique et hydrogéologique a déjà été défini dans le chapitre 1 mais, dans cette partie, il sera développé et mis en lien avec la chimie de la source.

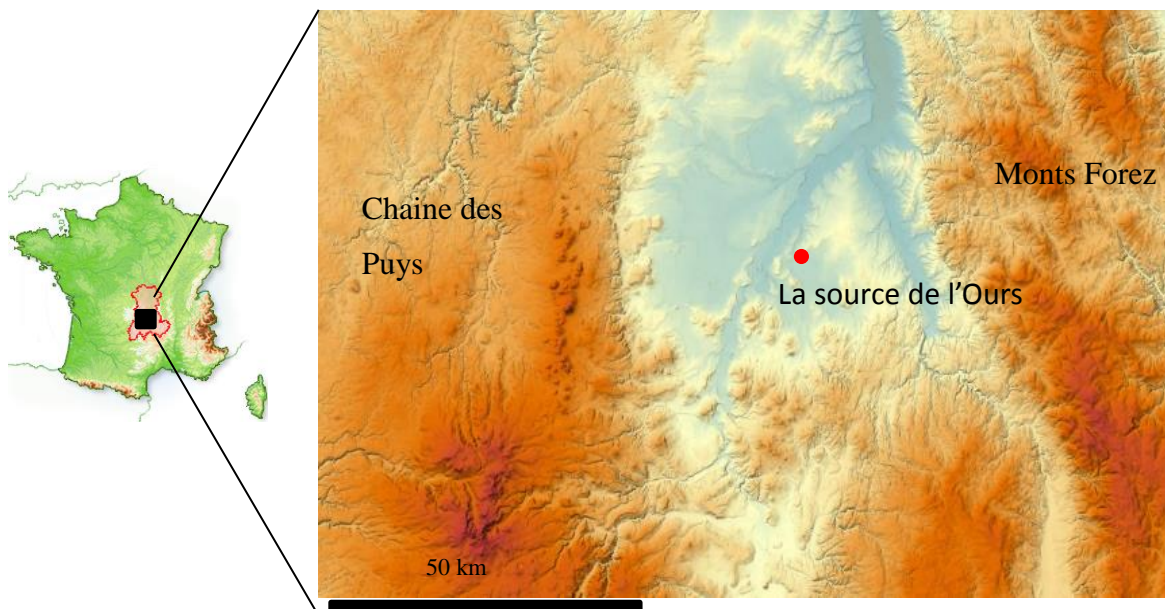


Figure III-1 Relief (géoportail) de la source de l'Ours.

### III.1 Contexte géographique

La plaine de la Limagne constitue une vaste plaine d'effondrement sédimentaire s'élargissant vers le Nord. Elle présente une altitude moyenne de 350 m et est parsemée, dans sa partie Nord, de buttes d'origine volcanique (plateau de Gergovie, Plateau de Veyre-Monton). Elle est bordée à l'Est par les Monts Forez et à l'Ouest par le plateau granitique sur lequel repose la chaîne des Puys. Ses sols sont très fertiles et la culture céréalière y est très abondante avec des rendements similaires à ceux de la Beauce ([www.auvergne.fr](http://www.auvergne.fr)).

La source de l'Ours se trouve au niveau de la commune de Joze, à environ 17Km au Nord Est de Clermont-Ferrand, dans le département du Puy-de-Dôme. Elle émerge au niveau de la plaine alluviale de l'Allier (affluent le plus important de la Loire, Figure III-2 ) grâce à des failles Nord-Sud (Fouillac, 1983; Michard et al., 1976; Négrel et al., 1997). D'une longueur de 420,7 km de long, elle prend sa source à la Margeride et coule le long d'un faisceau de failles limitant le horst de Cournon à l'Est et la fosse de Clermont à l'Ouest avec un débit moyen de  $147 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  (Mohammed et al., 2014). La plaine alluviale de l'Allier s'étend dans les Limagnes sur une longueur totale de 250 km pour une largeur de 1 à plus de 3 kilomètres. Les alluvions qui la constituent, sur une épaisseur de quelques mètres jusqu'à plus de 12 m, contiennent une nappe d'eau en relation étroite avec la rivière (Lucazeau et al., 1984).

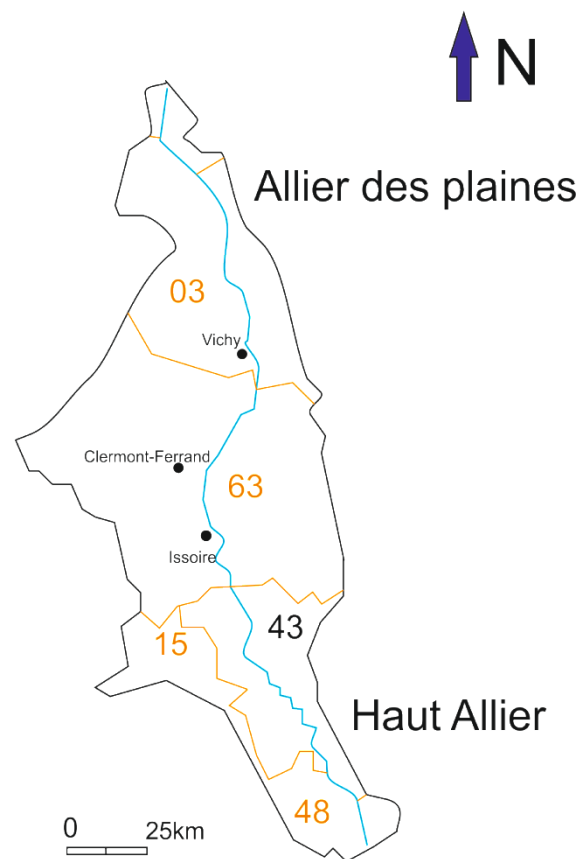


Figure III-2 Bassin versant de l'Allier.

## III.2 Contexte géologique

### III.2.1 Histoire géologique du Massif Central

Le Massif Central français se caractérise par la présence de trois contextes géologiques bien distincts : (i) un contexte sédimentaire au niveau de la plaine de la Limagne, (ii) un contexte de socle granitique fracturé et (iii) un contexte volcanique (Figure III-3). Il est important de détailler, dans ce chapitre, la mise en place du Massif Central français car ce sont les différents faciès que l'on retrouve dans cette zone qui vont donner cette chimie particulière à la source ainsi que les événements structuraux qui vont contrôler les écoulements de cette source.

#### III.2.1.1 Episodes Hercynien

Intervenue au Paléozoïque, la structuration de la Chaîne Hercynienne s'est faite en plusieurs étapes qui ont permis la mise en place d'un assemblage de roches et de formations différentes. Le socle hercynien est principalement composé de formations gneissiques, migmatiques (roche très métamorphisée) et de formations volcaniques et volcano-sédimentaires plissées entre lesquelles se sont insérés des granitoïdes. Ce faciès du socle contrôle fortement la chimie que l'on retrouve au niveau de la source de l'Ours (Négrel, 2004).

Au Cambrien, se produisent des événements magmatiques et de distension. Puis, au Silurien, les deux domaines océaniques (océan Rhéique au Nord et océan Galice-Massif Central au sud) entament leur fermeture. La résorption de ces océans par subduction se termine à la fin du Silurien (-420 Ma). Après une période de transition, au Carbonifère, un stade d'obduction puis de subduction continentale structure la chaîne et des granites syntectoniques se mettent en place. Il y a 320 Ma, l'effondrement gravitaire de la chaîne provoque l'extension tardi-orogénique. Cette extension est traduite par l'exhumation de dômes thermiques granito-gneissiques issus de la fusion partielle de la croûte en profondeur. Au Permien, l'orogénèse se termine (Gardien, 1990).

#### III.2.1.2 Histoire post-Hercynienne

La plaine de la Limagne appartient au rift Ouest-européen. Ce rift a été initié à l'Eocène et mis en place à l'Oligocène durant la phase d'extension Est-Ouest qui a affecté la plateforme Ouest européenne, située en avant de la chaîne alpine. Elle montre une évolution typique de rift passif et se caractérise aujourd'hui par une forte subsidence associée à (i) une sédimentation importante (> 3000 m), (ii) un amincissement crustal important, et (iii) un



flux de chaleur importants sont estimés à 80 et 105  $\text{mW.m}^{-2}$  (Lucazeau et al., 1984). La seule radioactivité crustale ne peut expliquer ces flux. En effet, la contribution mantellique est évaluée entre 35  $\text{mW.m}^{-2}$  et 60  $\text{mW.m}^{-2}$  sous l'axe du Rift (Lucazeau et al., 1984) et le reste correspond à de la radioactivité.

### III.2.1.3 Mise en place de la chaîne des Puys

La chaîne des Puys s'est édifiée sur le horst cristallin du plateau des Dômes - vers 900 m d'altitude - séparé de la Limagne sédimentaire à l'Est par la grande faille de la Limagne. Cette chaîne des Puys est la dernière manifestation d'une longue histoire volcanique du Massif Central. Les périodes d'activité de la chaîne s'échelonnent dans le temps entre 90 000 et 7000 ans ca BP, ce qui en fait l'ensemble volcanique le plus jeune de France métropolitaine (Camus, 1975). A la Chaîne des Puys au sens strict, comprenant les édifices situés entre le puy de l'Enfer au sud et la zone de Beaunit au nord, sur une trentaine de kilomètres, et disposés sur un axe nord sud, se rattachent les prolongements et satellites contemporains septentrionaux (Chalard, Gour de Tazenat, etc.), occidentaux (vallée de la Sioule et retombée nord des Monts Dore), orientaux (région de Clermont) et les quatre volcans méridionaux (Pavin, Montchal, Montcineyre et Estivadoux) près de Besse en Chandesse, 30 km plus au sud. Ceux-ci, vieux de 7000 ans seulement, reposent sur des laves plus anciennes à la jonction entre le Sancy et le Cézalier et sont donc les plus récents de la chaîne (Camus, 1975).

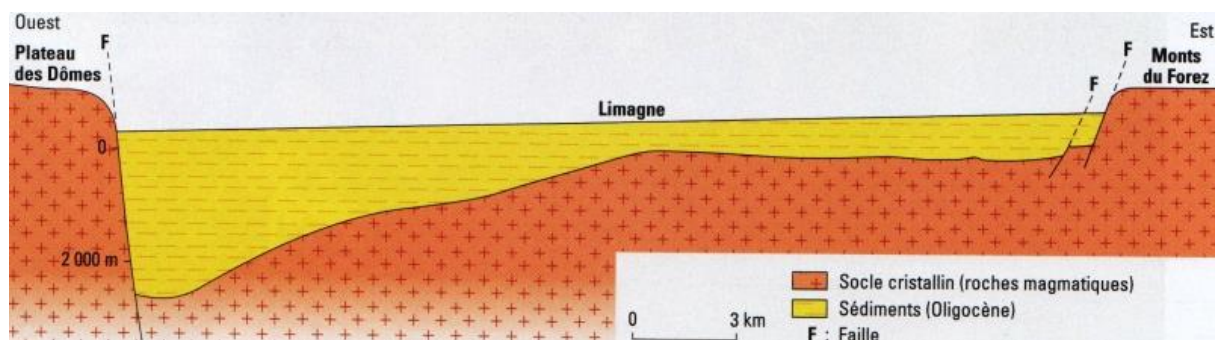


Figure III-4 Coupe simplifiée du Massif Central. A l'Ouest la chaîne des Puys et à l'Est les Monts Forez (ens-lyon).

La chaîne des Puys comprend donc près de quatre-vingt volcans selon une direction méridienne de 37 km de long sur 4 km de large. La ligne volcanique n'est pas positionnée au centre du Horst. Elle s'est installée à 2 ou 3 km à l'Ouest de l'axe sommital du plateau. La

mise en place des coulées de lave a été fortement influencée par la topographie anté-volcanique.

### III.2.2 Description des faciès

#### III.2.2.1 Substratum anté-volcanique aux abords de la Chaîne des Puys

La nature du substratum anté-volcanique peut être décrite par l'étude des affleurements rencontrés tout autour de la Chaîne des Puys. Les formations anté-hercyniennes sont des gneiss quartzo-feldspathiques ou des anatexites représentant le stade le plus intense de la migmatisation du gneiss. Les formations hercyniennes sont majoritairement représentées par des granites monzonitiques à biotites. Elles constituent la plus grande partie des rebords du plateau cristallin. Les données chimiques des formations de socle sont reportées dans le Tableau III-1 (Barbaud, 1983).

Eléments	Pourcentage de poids	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	62,90	58,65
<b>MgO</b>	2,40	3,60
<b>CaO</b>	3,30	4,05
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,10	4,10
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,30	3,05
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,15	0,15

Tableau III-1 Granite à biotite Synéno-diorite d'Enval. Analyses chimiques (en % de poids) des roches du socle (d'après Barbaud, 1983).

#### III.2.2.2 Les Monts Forez

Les monts du Forez se scindent en deux sous-ensembles : Forez Nord et Forez Central. Le Forez central est une apophyse septentrionale du dôme du Velay (granites et migmatites), bordé à l'Est par son encaissant gneissique. Les sommets sont riches en diorite (Pierre sur Haute), les versants en granite à deux micas et les fonds de vallée ou dépressions en granite d'anatexie (Ledru et al., 2001). Un âge moyen de  $370 \pm 73$  Ma est proposé pour le granite du Forez, les roches anatectiques étant rapportées entre 440 et 400 Ma, en accord avec les âges



obtenus sur le granite du Velay âgé de  $385 \pm 22$  Ma et les migmatites du centre Velay âgées de  $477 \pm 27$  Ma (Commère, 1975).

### III.2.2.3 La plaine de la Limagne

Sur les Figures III-4 et III-5, les formations sédimentaires affleurent sur une vaste surface. Leur faciès passe des calcaires aux marnes ou à des sables argileux et est lié à leur mode de dépôt (Aubert et al., 1971).

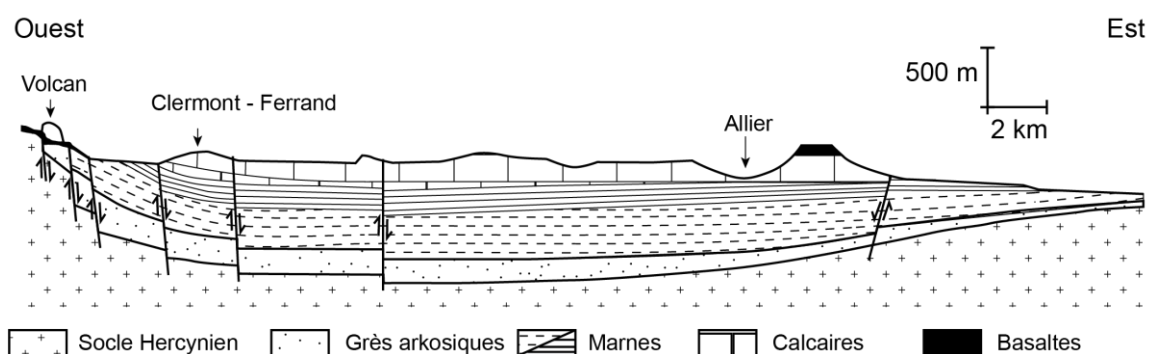


Figure III-5 Détail des faciès de la plaine de la Limagne (Genter, 2003).

A proximité de la source en particulier et sur la plaine de la Limagne en général, il est possible de distinguer trois types de formations, de la plus ancienne à la plus récente (Figure III-5) :

- Complexe détritique : c'est la partie inférieure de l'Oligocène ; ce complexe correspond principalement à des sables, des argiles et des arkoses qui peuvent contenir localement des conglomérats grossiers. Ces formations occupent essentiellement la moitié Est du territoire, constituant en grande partie le bassin versant drainé par le Dore. Ces formations constituent un bon réservoir aquifère.

- Complexe argilo-calcaire : il correspond à la partie supérieure de l'Oligocène et est constitué par des alternances de calcaires argileux et de marnes, se terminant au sommet par des calcaires durs. Les calcaires présentent quelques possibilités d'être des aquifères, mais le plus souvent de façon de façons très localisées.

-Formations alluviales : ces formations se situent essentiellement au Nord de Lezoux, entre les vallées de l'Allier et de la Dore et affleurent au niveau de la source.

#### III.2.2.4 Volcanisme de la Chaîne des Puys

Trois types de volcanismes sont décrits pour la Chaîne des Puys : strombolien (volcanisme effusif, basique), trachytique (explosif, acide) et phréatomagmatique (formations de maars).

Ce dernier type de volcanisme concerne aussi bien les magmas acides que les magmas basiques (Boivin et al., 2004).

Du point de vue de la composition chimique, l'analyse du cône strombolien du Puy de Pagnat indique que ces matériaux sont principalement composés de silice (Camus, 1975).

A l'échelle de la Chaîne des Puys, la série va du terme basaltique (43 à 48% de  $\text{SiO}_2$ ), au terme trachytique comprenant 53 à 60% de  $\text{SiO}_2$  (Camus, 1975). Les basaltes sont des laves massives, noir à gris foncé, caractérisées macroscopiquement par la présence de phénocristaux de clinopyroxène et d'olivine. Les leuco-basaltes (48 à 52% de  $\text{SiO}_2$ ), appelés également labradorites, sont des laves grises, finement bulleuses, toujours riches en plagioclases se présentant fréquemment en phénocristaux. Enfin, les trachyandésites sont des laves grises criblées de petites bulles irrégulières et dépourvues de phénocristaux.

Les trachytes (60 à 68% de  $\text{SiO}_2$ ), contrairement aux catégories précédentes, ne constituent jamais de coulée dans la Chaîne des Puys. La lave massive est bien cristallisée, souvent légère, de toucher rugueux et de couleur claire, blanche à beige. Le Grand Sarcouy et le Puy Chopine en sont des manifestations dans la Chaîne des Puys (Baudry and Camus, 1972).

### III.3 Contexte hydrogéologique

#### III.3.1 Hydrogéologie profonde

L'un des plus grand potentiel réservoir d'eau « douce » de la région est celui que constitue les sources carbo-gazeuses qui émergent au niveau de la plaine de la Limagne, dont fait partie la source de l'Ours (Fouillac, 1983; Michard et al., 1976; Sanjuan et al., 1988; Stettler, 1977). Ces sources carbo-gazeuses ont toutes une origine profonde, dans le socle granitique (Négrel, 2004). Elles résultent néanmoins de phénomènes météoritiques mais sont associées à des processus de longue durée.

Les eaux de pluie s'infiltrant sur les reliefs bordant les bassins, notamment au niveau de la Chaîne des Puys ou sur les zones de socle fracturé ou encore à l'Est au niveau des Monts

Forez, qui représentent des aires de recharge. Ces eaux circulent dans le socle profond à la fois via les fractures et via les zones de faible porosité/perméabilité (pouvant descendre jusqu'à 4 à 5 km de profondeur), où elles acquièrent leur température et leur minéralisation (Négreil and Rad, 2010). De nombreuses études ont été effectuées par le BRGM, pour caractériser leur potentiel géothermique (projet COPGEN). Les eaux remontent à la surface à la faveur des failles normales qui affectent le socle, principalement la faille d'Aigueperse. Au moment de leur remontée, elles subissent le plus souvent des mélanges avec les nappes superficielles telles que les nappes alluviales ou de la nappe Oligocène dans la région étudiée (Négreil et al., 1997), ce qui peut modifier leur physico-chimie.

Très riches en éléments dissous lorsqu'elles émergent, ces eaux proviennent de circulations profondes. Au cours de ces circulations, la chimie et l'isotopie vont évoluer en raison de la dissolution des minéraux et des mélanges avec le CO<sub>2</sub> du manteau, mais également en fonction des changements de pression favorisant le dégazage, et affectant ainsi les carbonates en solution (autant d'un point de vue chimique qu'isotopique).

Cependant, au vu de la grandeur du système et de la lenteur des circulations au sein du socle les signatures chimique et isotopique s'homogénéisent : elles ne devraient donc pas fluctuer au cours du temps. Au moment de l'émergence, la chimie des eaux de la source va ainsi être la même, quelle que soit la date de prélèvement. Si ces compositions évoluent, ceci indique qu'il y a probablement des interactions avec les aquifères superficiels lors de la remontée de ces eaux profondes via les failles.

### **III.3.2 Hydrogéologie sédimentaire**

L'hydrogéologie des Limagnes est assez largement contrôlée par la géométrie des grands accidents structuraux. L'hétérogénéité verticale et latérale du remplissage sédimentaire des Limagnes (variations latérales de faciès entre la bordure et le centre du bassin, variations de puissance), associée avec les jeux de horsts et grabens qui ont affecté le Massif central à la fin du Miocène, sont deux éléments majeurs qui engendrent des aquifères de type discontinu. Ces aquifères sont, par essence, difficiles à caractériser car les extrapolations sont aléatoires (Livet et al., 2006; Maget, 1983). De plus, il y a encore à l'heure actuelle une grande méconnaissance de la structure profonde des Limagnes.

Les séquences sédimentaires telles que sables, grès, calcaires, conglomérats, constituent des réservoirs aquifères potentiels. Comme les formations sédimentaires sont souvent de type lagunaire, cela se traduit par des petites lentilles aquifères plus ou moins connectées entre

elles, ou prisonnières de niveaux plus imperméables et donc sans réel potentiel. La mixité des faciès (calcaires marneux, sables argileux etc.) peut aussi jouer sur les porosités et les perméabilités (Livet et al., 2006).

### **III.3.3 Hydrogéologie Volcanique**

Les dépôts volcaniques Miocène et Quaternaire constituent également des aquifères potentiels avec des ressources en eaux exploitables. Les projections pyroclastiques scoriacées, notamment au niveau des cônes stromboliens, du fait de leur porosité élevée, représentent un excellent réservoir régulateur (Barbaud, 1983; Josnin et al., 2007). Ces matériaux sont caractérisés par une porosité d'interstices. Le réseau hydrographique de la Chaîne des Puys traduit assez bien les propriétés hydrogéologiques des différentes formations rencontrées et les contrastes de perméabilité.

L'ensemble des formations volcaniques quaternaires est dénué d'écoulement de surface. Le ruissellement, quand il existe, se produit à la surface des affleurements de substratum imperméable et vient s'infiltrer dans la coulée volcanique au contact substratum / coulée. La quasi-totalité des eaux précipitées sur les cônes stromboliens s'infiltre et percole lentement jusqu'au substratum imperméable. Les précipitations peuvent également atteindre la zone saturée, via l'infiltration directe sur les coulées de laves fissurées. Les exutoires naturels de ces systèmes hydrogéologiques sont représentés par des sources qui s'écoulent soit en extrémité de coulée (sources de déversement), soit sur les flancs des coulées (sources d'étranglement).

Ces eaux des aquifères volcaniques sont susceptibles de s'infiltrer plus profondément et participer aux flux profonds. Mais ces phénomènes ne vont pas changer au cours du temps.

## **III.4 Contexte climatique et recharge**

### **III.4.1 Contexte climatique régional**

Aux latitudes moyennes de l'hémisphère Nord en Europe, au niveau de la troposphère, il existe un courant général d'Ouest en Est contrôlé par l'anticyclone subtropical des Açores et par une zone complexe de basses pressions qui couvre les territoires subpolaires de l'Europe. Bien que l'influence d'Ouest en Est soit prépondérante, l'analyse des situations

météorologiques journalières montre la présence d'importantes déformations de ce flux (Arléry, 1970; Lebel, 1984).

Ces déformations sont notamment dues au déplacement des centres cycloniques et anticycloniques de part et d'autre de l'Europe de l'Ouest. La circulation générale se fait d'Ouest en Est. Ainsi, en hiver, le centre de l'anticyclone des Açores, ou un émissaire de celui-ci, s'étend la plupart du temps au-dessus de l'Espagne et parfois dans la partie sud-ouest de la France, tandis que le centre dépressionnaire est situé sur le Sud-Est du Groenland ou au voisinage de l'Islande. Les perturbations provenant de l'Océan Atlantique vont d'Ouest en Est, en traversant le plus souvent les îles britanniques avant d'atteindre le continent (Arléry, 1970).

La ligne méridienne des volcans du Mont-Dore et des Dômes, perpendiculaire au sens de déplacements des perturbations océaniques, les reçoit de plein fouet. Le relief est ainsi à l'origine de deux effets qui se traduisent par une dissymétrie des paramètres climatiques sur les deux versants de la Chaîne des Puys.

1. L'effet d'altitude se traduit par un soulèvement orographique des masses d'air, ce qui provoque une détente adiabatique, un refroidissement et, par conséquent, une condensation de la vapeur d'eau à l'origine des nuages puis des précipitations. Les versants occidentaux sont donc plus arrosés, la quantité de pluie augmentant avec l'altitude et la diminution de température résultante.
2. L'effet de foehn se produit lorsque la masse d'air redescend, induisant ainsi une compression et un réchauffement responsable d'une désaturation en vapeur d'eau : les précipitations diminuent sur les versants est. La pluviométrie moyenne à Volvic (versant est) est égale à  $756,4 \text{ mm.an}^{-1}$ , plus faible que la pluviométrie moyenne de Pontgibaut (environ  $890 \text{ mm.an}^{-1}$ ) située sur le versant ouest. Les différences de pluviométrie sont plus faibles entre avril et octobre que durant les mois d'hiver.

Si les reliefs orientés N-S sont soumis à une influence océanique, les Limagnes sont quant à elles concernées par un régime continental. La pluviométrie sur la plaine de la Limagne est donc plus faible que sur la chaîne des Puys, avec une moyenne de  $550 \text{ mm.an}^{-1}$  (Figure III-6). La plaine est caractérisée par une relative sécheresse hivernale et de fortes pluies d'orage en été (Figure III-6). La température y est aussi plus élevée.

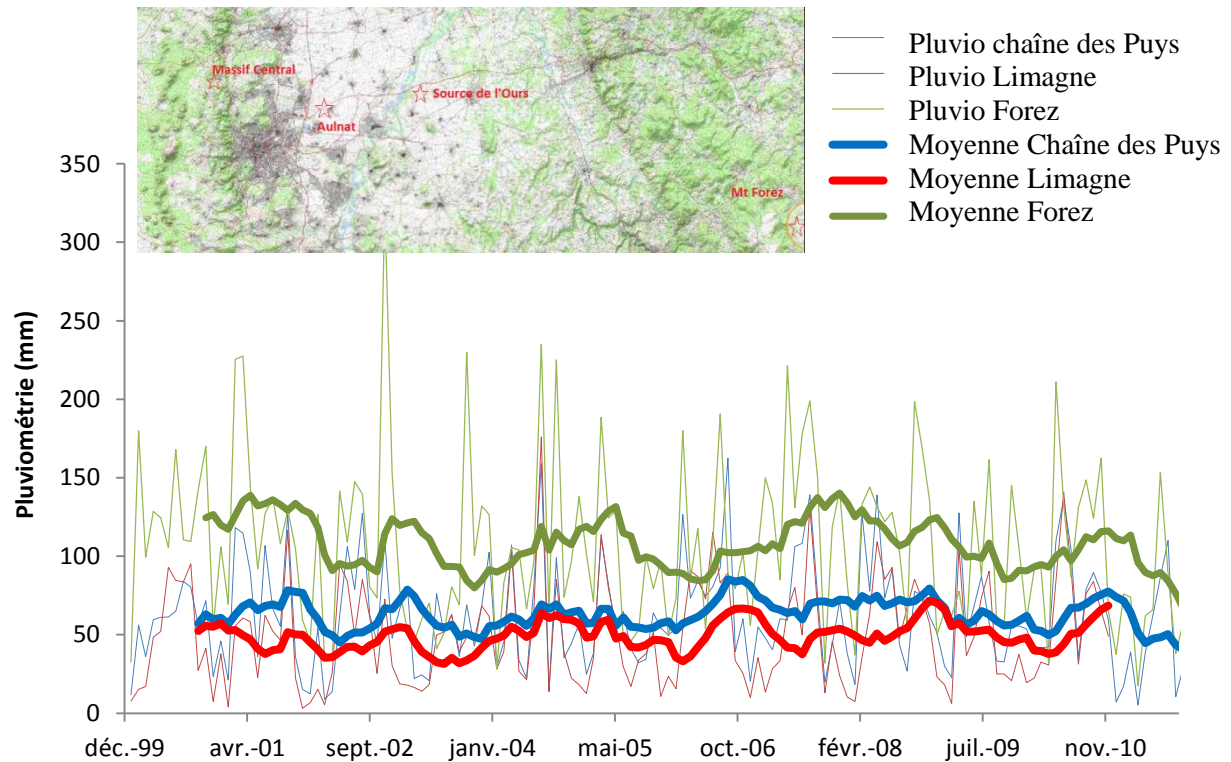


Figure III-6 Evolution de la pluviométrie sur la chaîne des Puys, dans la plaine de la Limagne et sur les Monts Forez (Météo France)

A l'est, sur les monts Forez, la pluviométrie est plus élevée que dans la plaine de la Limagne : 1130mm (min: 800 mm en 1985; max.: 1460 mm en 1999) pour la station de Chalmazel à 860m d'altitude et 760mm à St Georges en Couzan à 500 m d'altitude avec des minima de 490mm en 1989 et maxima de 1000 mm en 1981. L'amplitude thermique est semblable à celle de la plaine :  $-2,7^{\circ}\text{C}$  (Chalmazel, janvier) à  $24^{\circ}\text{C}$  (juillet).

#### III.4.2 Signal d'entrée du système

Pour expliquer la remontée de l'eau souterraine profonde, le système de la source de l'Ours doit être sous pression. Les variations de débit de la source sont alors reliées aux variations de la recharge sur la chaîne des Puys mais aussi sur les Monts Forez. En effet, il est probable que les eaux de la source de l'Ours proviennent aussi de cette zone de recharge, la source se situant à mi-distance entre les deux massifs (Figure III-7).

L'infiltration efficace au niveau de la chaîne des Puys et des Monts Forez (Gal, 2005) a lieu principalement de janvier à mars et de septembre à décembre (Bertrand, 2009). Elle est très faible en été. De plus, elle augmente avec l'altitude.

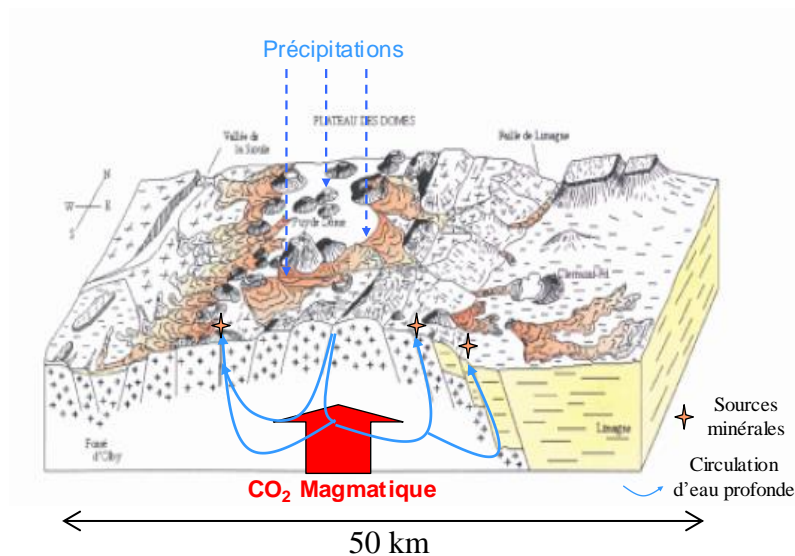


Figure III-7 Schéma du contexte hydrogéologique de la source de l'Ours (modifiée de Genter, 2003). La recharge de l'aquifère du socle va s'effectuer sur les plateaux volcaniques. Les eaux vont alors circuler profondément et être contaminées par le CO<sub>2</sub> du manteau peu profond.

### III.5 Description du site

La source de L'Ours émerge dans une zone non habitée, sur le territoire de la commune de Joze (Figure III-1 et III-2). L'eau s'écoule sur une soixantaine de mètres, tout d'abord dans un lit étroit avec une lame d'eau de quelques centimètres d'épaisseur, puis à partir d'un seuil construit à mi-chemin de l'exutoire, l'eau s'étale sur une étendue quasi-plane et plus large : la lame d'eau ne fait plus que quelques millimètres d'épaisseur. L'eau se déverse alors dans un étang (exutoire) dont nous ne connaissons pas le devenir (Fouillac, 1983).

Sur les quarante premiers mètres, des oxydes et hydroxydes de fer précipitent, ce qui donne une couleur rouge vive au lit de l'écoulement (Figure III-9). Aujourd'hui, la précipitation des travertins débute après celles des oxydes de fer, à environ 40m de la source. De plus, entre 45 et 50 mètre de distance de l'émergence, de nombreuses algues se développent. Ces algues jouent sans aucun doute un rôle dans la précipitation des travertins.

### III.6 Pourquoi la source de l'Ours est un bon site ?

Du fait de sa petite taille et d'un unique écoulement principal sur une soixantaine de mètres, il est plus facile de contraindre ce système et d'avoir un échantillonnage couvrant la totalité du site. Sur toute la zone de précipitation, l'échantillonnage de l'eau et des travertins fraîchement précipités est possible. Cela permet de comparer les signatures géochimiques successives (dans le temps et l'espace) et de déterminer ainsi la partition des éléments majeurs et traces et des isotopes entre les trois phases (gaz, liquide, solide). De plus, la finesse de la lame d'eau qui s'écoule (0,5 à 1 cm) permet d'affirmer que cette eau est à l'équilibre avec les conditions climatiques tout au long de l'année et que les échanges avec l'atmosphère peuvent être considérés comme constants. Par ailleurs, d'après Barbecot et al. (2011), les travertins de cette source ont un taux de précipitation important ( $5,5 \text{ cm.an}^{-1}$ ), favorable à des reconstitutions hydro-climatiques à pas de temps resserrés, saisonniers et annuels.



Figure III-8 Travertins fraîchement précipités (source de l'Ours).

La bonne connaissance du contexte géologique du site facilite la compréhension de l'acquisition géochimique de l'eau de la source avant son émergence (Genter, 2003; Millot and Négrel, 2007; Millot et al., 2007; Négrel et al., 2003; Weinlich, 2005). L'accès au site est aisé et l'installation de matériel de suivi est facilitée par une zone naturelle protégée.

Enfin, la source de l'Ours est située à la frontière des deux zones d'influence de la NAO (Chapitre 1). Au vu de la position de la source de l'Ours, il devrait y avoir des enregistrements très différenciés puisque les deux influences maximales (NAO+ et NAO-) peuvent avoir été enregistrées dans les travertins, via le bilan hydrique et la recharge.



Il faut toutefois mentionner que :

- Des mélanges entre la nappe alluviale et la nappe profonde sont possibles : la signature en isotope stable de la molécule d'eau peut dès lors varier au cours du temps en fonction des taux de mélange.
- La présence abondante des algues ou de bactéries peut modifier les réactions chimiques et isotopiques par effet catalyseur et modification des facteurs de fractionnements isotopiques.
- Il peut exister une certaine variabilité des écoulements au moment de la précipitation.

### III.7 Travail de terrain

#### III.7.1 Stratégies d'échantillonnage

En décembre 2008, ne connaissant pas la résolution de précipitation, une carotte de petite taille (80 cm ou 16 ans) avait été prélevée (Chapitre 1).



Figure III-9 Photo du site d'étude. Précipitation d'oxydes de fer, travertins fraîchement précipités et matière organique. Les points bleus représentent les points de prélèvements de décembre 2012.

Un second échantillonnage des travertins récents a été réalisé en décembre 2012 (Figure III-9, points bleus). L'eau a été échantillonnée au niveau de la source de l'Ours *stricto sensu* et en

différents points (9 au total) le long de la ligne principale d'écoulement. Pour éviter le dégazage important des eaux de la source, les eaux n'ont d'abord pas été filtrées. Elles ont été échantillonnées pour les mesures d'alcalinité, de cations majeurs et traces, d'anions majeurs et d'isotopes stables ( $\delta^{18}\text{O}$   $\delta^{13}\text{C}$  calcite et phase dissoute). Les paramètres physico-chimiques, *i.e.* pH, conductivité électrique et température, ont été mesurés au moment des prélèvements d'eau. De plus, la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) a été mesurée au-dessus de différents points le long de la ligne d'écoulement à l'aide d'un analyseur de gaz en flux continu, Licor.

Comme la résolution précise de précipitation des travertins prélevés n'était pas connue en 2012, un nouveau travail de terrain a été entrepris entre mars 2014 et février 2015. Pour connaître cette résolution, des plaques de plexiglas ont été posées le long de l'écoulement principal de la source et le long de deux écoulements secondaires, dans le but de comparer les taux de précipitation et des signatures géochimiques des travertins dans différents contextes hydrodynamiques. Ces plaques de plexiglas sont peu épaisses et mesurent 7cm x 7cm (Figure III-10, A et B). Pour les fixer le long de l'écoulement et pour ne pas qu'elles bougent, des trous ont été percés dans ces plaques et des clous ont été plantés dans le sol. Elles ont par ailleurs été dépolies afin d'avoir une meilleure adhérence des travertins qui précipitent. Enfin, des pièces de monnaie ont été disposées au niveau des plaques pour pouvoir les retrouver à l'aide d'un détecteur de métaux.

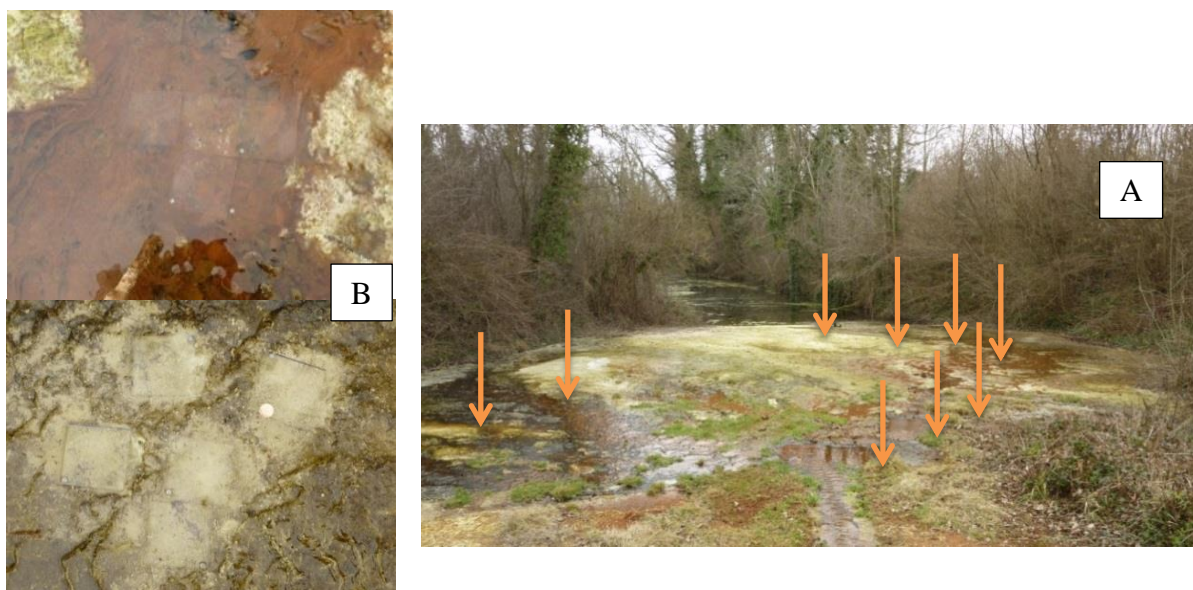


Figure III-10 A. Vue d'ensemble du site de la source de l'Ours. Les flèches représentent la localisation des plaques. B. Photographie de la pose des plaques de plexiglas.

Le 4 mars 2014, 45 plaques ont ainsi été placées, cinq plaques par points de prélèvement (en tout neuf points ; Figure III-10) Ensuite, elles ont été relevées à différents laps de temps : 10 jours, 24 jours, un mois et une semaine et deux mois. Le choix de ces laps de temps a reposé sur deux contraintes : (i) pour le temps minimal : la quantité de matériel nécessaire aux analyses a imposé un temps minimum d'attente de 10 jours ; (ii) pour le temps maximal de notre étude : les barres d'erreur de la méthode de datation au  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  (cf. Chapitre 1, article 1) réalisée sur les carottes étaient de deux mois pour les périodes de temps plus récentes (Chapitre 1, article 1).

L'objectif de ces mesures est de connaître la résolution de précipitation afin d'intégrer le signal isotopique dans le temps, et d'avoir un temps précis sur lequel déterminer les facteurs de fractionnement isotopiques.

Lors du prélèvement des plaques, l'eau circulant juste au-dessus a été échantillonnée pour l'analyse des éléments traces, des isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique dissous), des éléments majeurs (anions et cations) et les paramètres de la physico chimie (pH et conductivité électrique ainsi que de température) ont été mesurés. Lors de cette campagne d'échantillonnage, les eaux ont été filtrées avec un filtre de taille de pore de  $0,45\mu\text{m}$ . L'eau pour l'analyse des isotopes stables et de l'alcalinité a été prélevée dans des bouteilles en verre et celle pour l'analyse des éléments majeurs et traces a été prélevée dans des bouteilles en Nalgène. L'eau pour les analyses cations majeurs ont été acidifiés avec de l'acide  $\text{HNO}_3$  ultrapur. 1% du volume total du flacon a été ajouté en acide car ce sont des eaux très minéralisées, sursaturées vis-à-vis des carbonates et qu'il est nécessaire que le pH soit entre 2 et 3 unités pH. Tous les flacons ont été conservés au réfrigérateur en attendant les analyses. Des doublons de tous les échantillons ont été réalisés.

Une sonde DIVER avait été placée en début d'étude sur le site afin d'avoir des mesures en continu de la température et la pression barométrique de l'air. Malheureusement, cette sonde a été volée durant le premier printemps. Seuls les enregistrements entre le mois de mars et le mois de mai 2014 sont disponibles. Les données climatiques de la station météo d'Aulnat (Météo France) située à 17km de la source ont été utilisées pour le reste de la période étudiée.

Une dernière expérimentation de terrain a été menée sur le site. Afin d'identifier les lignes d'écoulements et voir leurs variabilités temporelles au moment du prélèvement de ces eaux, des tests à la fluorescéine ont été régulièrement réalisés et des photographies ont été prises afin de comparer l'évolution de ces lignes d'écoulement.

### III.7.2 Evolution spatio-temporelle des écoulements

Comme les écoulements sont variables dans le temps et dans l'espace, une cartographie de ces écoulements a été réalisée en été et en hiver. Elle consiste en la pose d'une trentaine de plaques de plexiglas sur l'ensemble du site où précipitent les travertins. Les plaques ont ensuite été prélevées au bout de quinze jours environ, pour avoir suffisamment de matériel à analyser. Des taux de précipitation ainsi que la signature isotopique des travertins ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) ont pu ainsi être mesurées permettant de définir leur variabilité dans l'espace. Lorsque cela était possible, l'eau a également été échantillonnée au droit des plaques, pour la mesure de l'alcalinité et des teneurs en isotopes stables ( $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique dissous). Le détail de l'emplacement des plaques de plexiglas est présenté en annexe (Annexe 9).

### III.7.3 Difficultés rencontrées

Les eaux de la source de l'Ours sont carbo-gazeuses, rendant difficile les conditions d'échantillonnage en raison du problème de dégazage. Malgré ce problème, la filtration avant l'embouteillage reste indispensable pour éliminer toute la fraction solide en suspension qui pourrait perturber les mesures. Les analyses ont donc dû être réalisées très rapidement après échantillonnage, en particulier celles pour l'alcalinité, le carbone 13 du CID et les cations, afin d'éviter que le dégazage soit trop important. Les mesures d'alcalinité ont été effectuées le soir ou le lendemain après l'échantillonnage. L'attente trop longue pour l'analyse peut entraîner la précipitation des carbonates, modifiant les concentrations en bicarbonates, cations et des teneurs en carbone 13 et, par conséquent, le fractionnement isotopique des isotopes stables et la partition des cations. Des précautions ont aussi été prise au moment de l'injection de l'échantillon dans les flacons, pour ne pas entraîner un dégazage trop important ; l'échantillonnage a donc été effectué non pas par succion de l'eau mais en remplissant directement la seringue.

Pour finir, pour l'analyses des isotopes stables de la molécule d'eau, les échantillons ont été préalablement dégazés par gel/dégel successif avec de la glace carbonique afin d'éviter les contaminations lors de l'analyse au laser par des gaz comme du  $\text{H}_2\text{S}$  et le  $\text{CO}_2$ .

La matière organique<sup>4</sup> était présente en quantité importante dans les échantillons. Or, cette matière organique peut induire un biais dans la pesée des carbonates pour le calcul des taux de précipitation mais aussi dans la mesure isotopique.

### **III.8 Caractérisation spatio-temporelle des travertins précipitant à partir de la source de l'Ours.**

Le but de ce chapitre est de déterminer les processus dominant quant à la précipitation des travertins et de savoir si ces processus correspondent aux modèles effectués dans le chapitre précédent. Pour cela, il était important, dans un premier temps, de déterminer la variabilité chimique et isotopique de la source de l'Ours et de comprendre l'origine de la minéralisation qui va « guider » les réactions qui auront lieux le long de l'écoulement. Le fait d'avoir une chimie stable pourrait faciliter les interprétations d'un point de vue paléoclimatologique.

Ensuite, il sera nécessaire de décrire l'évolution de la solution le long de l'écoulement, aussi bien d'un point de vue chimique qu'isotopique ce qui donnera des indices sur les mécanismes dominants lors de la précipitation des travertins. La chimie majeure permettra de décrire les mécanismes de précipitation et l'isotopie va permettre de comprendre la signature du solide qui sera décrite plus loin. Il est important de déterminer l'évolution isotopique de la solution car elle va permettre de faciliter le calcul des facteurs de fractionnement, qui sont directement liés aux conditions de pH et de température.

La troisième partie concernera le solide avec le calcul des taux de précipitation, et les processus qui contrôlent ce taux de précipitation. Enfin, la composition isotopique de ces travertins devra être décrite. Pour finir, la combinaison solide/solution sera effectuée, les facteurs de fractionnement décrits et nous essaierons de comprendre les valeurs obtenues.

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'étudier séparément l'oxygène 18 et le carbone 13 car chacun de ces isotopes nous fournit une information différente, chacun répondant à des processus différents.

---

<sup>4</sup> Dans ce manuscrit la « matière organique » sera notée MO



### III.8.1 Caractérisation des eaux de la source de l'Ours

#### III.8.1.1 Caractérisation à l'aide des ions majeurs

La source de l'Ours est une source carbo-gazeuse (Fouillac, 1983; Michard et al., 1976; Negrel et al., 1997). Elle est très minéralisée, avec une conductivité électrique moyenne égale à  $5,3 \text{ mS.cm}^{-1}$  ; elle est très riche en  $\text{CO}_2$  et a un faciès chimique bicarbonaté sodique (Bertin, 2004) ce qui est visible sur la Figure III-11, qui témoigne de la dissolution des granites du socle et de temps de séjour suffisamment longs, nécessaires pour atteindre une conductivité électrique si élevée. Cette conductivité élevée est aussi liée au  $\text{CO}_2$  ces eaux sont carbo-gazeuses. Les eaux contiennent aussi beaucoup de calcium et de chlorure. Le pH à l'émergence est de 6,3.

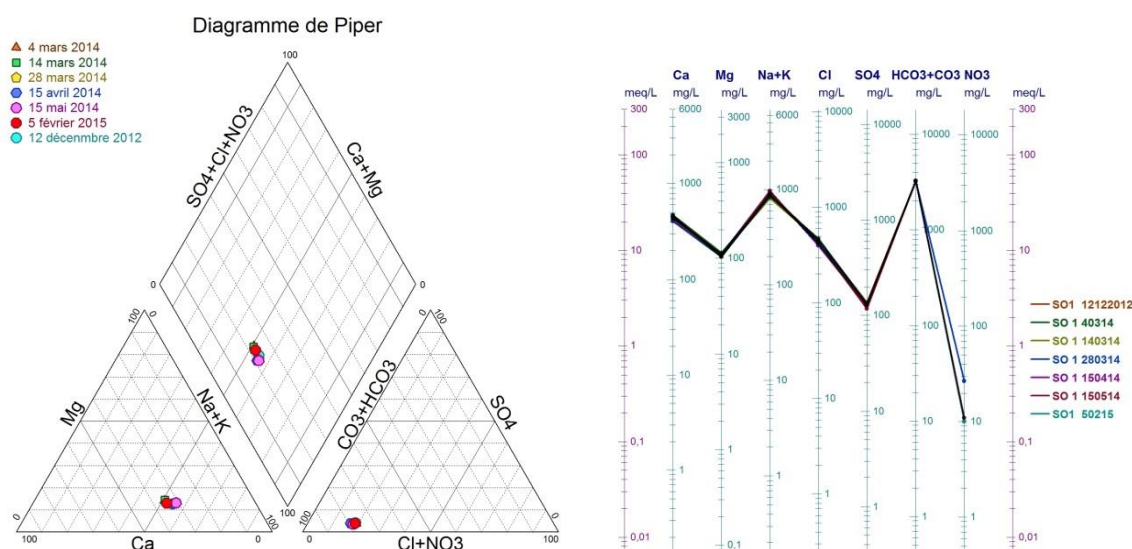


Figure III-11 Diagramme de Piper avec l'eau de la Source de l'Ours. A droite diagramme de Schöeller Berkloff avec les proportions relatives de chaque élément

D'après l'étude des isotopes du carbone et des gaz rares faite par Weinlich (2005), le  $\text{CO}_2$  de ces sources est d'origine profonde et provient du dégazage du manteau supérieur, ce qui est confirmé par les différentes analyses isotopiques qui ont été effectuées. En effet, la signature isotopique du carbone inorganique dissous est très enrichie en carbone 13, ce qui témoigne d'une origine magmatique et du fait qu'il n'y ait pas de carbonates dans l'aquifère (Clark and Fritz, 1997b). Si les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  sont très appauvries, l'origine du  $\text{CO}_2$  est biologique. Une formule empirique (Equation III-1), décrite par Panichi and Tongiorgi (1975) sur des sources

thermales italienne qui tient compte du fractionnement CO<sub>2</sub>-CID-travertin peut être utilisée pour déterminer l'origine du CO<sub>2</sub> (Minissale et al., 2002; Rodríguez-Berriguete et al., 2012) grâce à la signature isotopique des travertins:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = 1.2 * \delta^{13}\text{C}_{\text{travertin}} - 10.5 \quad \text{Equation III-1}$$

Bien qu'elle ait été établie pour des travertins italiens qui se forment dans des conditions différentes des sources de l'Ours, elle peut être utilisée ici pour savoir si l'origine du CO<sub>2</sub> est mantellique ou non. La valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  obtenue pour un gaz à l'équilibre avec les sources est égale à -3,3‰ en moyenne (+/- 2‰), ce qui est cohérent avec les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  du CO<sub>2</sub> magmatique et proche de la valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  du CO<sub>2</sub> mantellique déterminée par Batard et al. (1982) de -5,5‰. La pression partielle de CO<sub>2</sub>, mesurée au-dessus de la source avec un appareil Li-cor, est égale à 10000 ppm en moyenne, c'est-à-dire 30 fois plus élevée que la pression partielle atmosphérique. Elle atteste d'un dégazage important de l'eau de source qui se poursuivra tant que la pression partielle de CO<sub>2</sub> équilibrante, i.e. à l'équilibre avec les concentrations en CID, sera plus élevée que la pression partielle de CO<sub>2</sub> atmosphérique. L'eau de la source de l'Ours est carbo-gazeuse : il y a donc, en plus du carbone dissous, une fraction importante de CO<sub>2</sub> gazeux dans l'eau. La quantité de ce CO<sub>2</sub> gazeux présent dans l'eau, mesurée à l'émergence avec un appareil de Karat, est égale à 1,13L de CO<sub>2</sub> par litre d'eau à l'émergence. Il y a donc plus de gaz que d'eau en termes de volume, à l'émergence.

La source de l'Ours, est aussi une eau thermo-minérale, c'est-à-dire une eau saline et froide (13,5°C) lorsqu'elle émerge mais liée à un réservoir chaud et profond (Millot and Négrel, 2007; Négrel, 2004). La température de l'eau en profondeur est estimée par différents géo thermomètres à 220°C (Millot and Négrel, 2007). La faible température mesurée en surface peut être due à un mélange avec la nappe superficielle, plus froide ou bien, à la vitesse de remontée de ces eaux. Si la vitesse de remontée est lente, l'eau peut se mettre à l'équilibre avec les températures du sous-sol.

Pour connaître l'origine de ces eaux, les isotopes du Sr sont couramment utilisés (Battani et al., 2010; Millot et al., 2007; Négrel et al., 2003). En effet, les isotopes du strontium et du rubidium des eaux de la source vont être représentatifs de la roche dans laquelle elles circulent. Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  peut être utilisé pour tracer les sources lors de mélanges, lorsqu'elles ont un rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  différent.

Les différents minéraux présentent des rapports chimiques Rb/Sr spécifiques et donc, des rapports isotopiques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  différents, en liaison avec leur formation. Lors des phénomènes d'interaction eau-roche, le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la fraction de strontium libérée sera différent de la roche totale et typique du ou des minéraux altérés, et ceci en liaison avec la "résistance" des minéraux vis-à-vis de l'agressivité du fluide. Globalement, le strontium solubilisé dans la roche et transporté vers l'extérieur du système formé par la roche est beaucoup moins radiogénique que le strontium dans la roche non altérée.

Ces isotopes ont permis de mettre en évidence l'interaction des eaux de la source de l'Ours avec le socle granitique. Comme il n'y a aucun fractionnement isotopique, la signature de l'eau à l'émergence est représentative de la signature de la roche dissoute et donc de type granitique pour la source de l'Ours. Bien que la source émerge au niveau des sédiments Oligocène, aucune influence de ces roches n'a été déterminée par l'étude de ces isotopes (Millot et al., 2007).

La nature et les quantités de phase qui ont été dissoutes ont été déterminées par modélisation inverse avec le logiciel PHREEQC (Tableau III-2). A partir d'une eau de pluie que l'on a fait réagir avec la roche profonde en présence de  $\text{CO}_2$  et en comparaison avec la chimie de la source, le logiciel permet de retrouver les quantités respectives de phases dissoutes et précipitées. Les phases retenues sont celles constitutives des granites qui peuvent expliquer la chimie de la nappe : l'albite, la biotite, les feldspaths potassiques, l'anorthite, la gibbsite et le  $\text{CO}_2(\text{g})$ . A ces phases a été ajouté la kaolinite car celle-ci est formée lors des processus de dissolution des pyroxènes.

Bien que la calcite soit présente dans les horizons détritiques de la plaine de la Limagne, la calcite n'est pas prise en compte dans le modèle car, comme nous l'avons cité précédemment, aucune interaction avec le socle Oligocène n'a été retrouvée. Le calcium présent dans les minéraux constitutifs des granites représente la source de calcium dans les eaux.

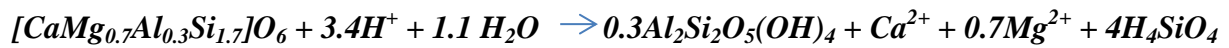
Albite	Biotite	Feldspath K	Anorthite	Gibbsite	Kaolinite	$\text{CO}_2(\text{g})$
$3,17.10^{-2}$	$1,42.10^{-3}$	$2,85.10^{-3}$	$1,10.10^{-2}$	$7,11.10^{-2}$	$-6,46.10^{-2}$	$1,20.10^{-1}$

Tableau III-2 Résultats du modèle inverse PHREEQC. Quantité de minéraux dissouts/précipités en  $\text{mol.L}^{-1}$

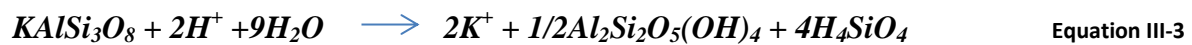


La kaolinite présente une valeur négative car elle a précipité, étant (dans la plupart des cas) un minéral secondaire. De plus, nous voyons bien que la dissolution de ces minéraux permet d'expliquer la quantité de calcium dans les eaux de la source et qu'il n'y a pas besoin de dissoudre de la calcite.

## Equation III-2



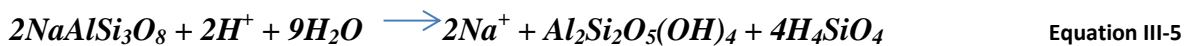
*Pyroxène*



*Feldspath K*



*Anorthite*



*Albite*

*Kaolinite*

Minéral	Temps de dissolution (an)
Quartz	34000000
Muscovite	2700000
Forsterite	600000
K-feldspath	520000
Albite	80000
Diopside	6800
Anorthite	112

Tableau III-3 Temps de dissolution des principaux minéraux silicatés (Lasagna 1984)

Ce modèle a été calculé à 13,5°C et pour un pH de 6.3, température et pH d'émergence. Si le modèle est calculé à 200°C, la quantité de minéraux dissous est plus importante et la quantité

de  $\text{CO}_2$  dissoute est plus faible. Or, en profondeur, la température est plus élevée et le pH sans doute plus acide en raison des plus grandes quantités de  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau. Ce  $\text{CO}_2$  dégaze au fur et à mesure de la remontée de l'eau. De plus, le  $\text{CO}_2$  est plus soluble à faible température ce qui favorise le dégazage lors de la remontée et du refroidissement des eaux. Ces processus doivent impacter principalement le pH, les concentrations en carbone dissous, et celles en calcium (si la calcite a pu précipiter pendant la remontée de l'eau). Ce modèle n'est donc qu'une estimation et ne permet pas d'avoir la quantité exacte de minéraux dissous. Il va aussi y avoir un effet de la pression, la pression importante favorisant la solubilité du  $\text{CO}_2$  (Wiebe and Gaddy, 1940).

Il va aussi y avoir un effet de la pression et de la température sur la solubilité des minéraux. La pression étant très importante en profondeur, la dissolution du socle et la mise en solution du  $\text{CO}_2$  va être très importante. La solubilité et la cinétique de dissolution des minéraux silicatés a été étudiée en laboratoire et sur le terrain (White and Brantley (1995) ; tableau III-3). Elles dépendent du type de minéraux, de leur taille, de la température et du pH de la solution. L'anorthite (Ca-feldspath) se dissout 700 fois plus rapidement que le feldspath potassique. Le quartz est le minéral le plus difficile à dissoudre (Goldich, 1938). La dissolution des minéraux est privilégiée à pH acide (entre 0 et 7) alors qu'à pH basique, c'est la précipitation qui va être favorisée, en lien avec la présence de protons en solution (cf. équations III-2 à III-5). Le taux de dissolution est le plus faible à pH neutre.

Les concentrations élevées en chlorures et en sulfates proviennent probablement des gaz volcaniques tels que  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HCl}$  associés au  $\text{CO}_2$  d'origine mantellique. Les biotites peuvent contenir des chlorures. Certains minéraux issus de granites lorsqu'ils sont dissouts entièrement, fournissent de grandes quantités de Cl (Michard et al., 1989). De plus, d'après Négrel (2004), le rapport Cl/Br (=460) est proche de la valeur définie pour un socle granitique (=450 ; eau de mer = 650).

Lorsque les eaux de la source émergent, il y a une odeur de  $\text{H}_2\text{S}$  ; il est donc certain que ce gaz est présent dans l'eau. Sa présence peut aussi être confirmée par l'analyse en  $^{18}\text{O}/^2\text{H}$  de la molécule d'eau. En effet, afin d'éliminer tout biais pouvant être associé à la présence de gaz dans l'eau ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.), les échantillons d'eau doivent être au préalable dégazés avant l'analyse isotopique au spectromètre laser. Le dégazage s'effectue par cycles de gel/dégel successifs avec de la glace carbonique. Les échantillons d'eau qui n'ont pas subi ce prétraitement sont significativement appauvris en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  par rapport à ceux traités (Figure

III-12). Ces compositions isotopiques ne sont pas celles de la molécule d'eau mais d'un mélange entre la molécule d'eau et les gaz, dont le  $\text{CO}_2$  (pour  $^{18}\text{O}$ ), l' $\text{H}_2\text{S}$  (pour  $^2\text{H}$ ), mettant clairement en évidence l'influence de ces gaz sur les résultats analytiques. Plus l'eau échantillonnée est loin de la source, plus sa composition isotopique se rapproche de celle des eaux qui ont été dégazées, ce qui est cohérent puisque le dégazage a lieu progressivement le long de la ligne d'écoulement. Pour ce qui est des échantillons dégazés, les variations sont de l'ordre des barres d'erreur.

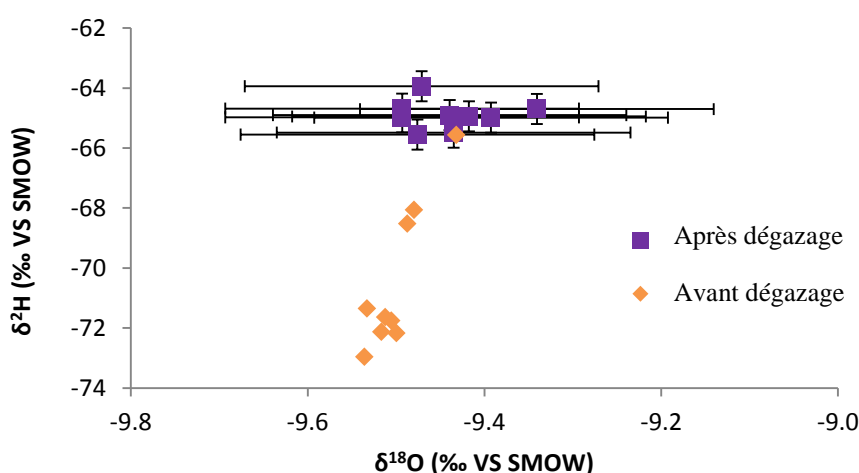


Figure III-12 Evolution du  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  avant et après dégazage pour analyse au laser. Les points orange représentent les analyses sans dégazage préalable pour les analyses. Les points mauves correspondent aux échantillons analysés après un dégazage préalable.

L'oxydation de  $\text{H}_2\text{S}$  peut être à l'origine de sulfates en solution. Cependant, des conditions oxydantes sont nécessaires. Or, les eaux à l'émergence sont réductrices. En effet, elles sont riches en fer dissous ( $3,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ), comme l'atteste la forte précipitation d'oxyde de fer dès que l'eau rentre en contact avec l'atmosphère. Les eaux sont aussi très pauvres en uranium ( $0,2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ ) contrairement à ce qui pourrait être attendu compte-tenu des roches traversées et de la mobilité de l'uranium en milieu oxydant. Toutefois, les conditions réductrices à l'émergence ne reflètent peut-être pas les conditions en profondeur, qui peuvent être oxydantes. Selon Rihs et al. (2000), le ratio  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  témoigne d'une remobilisation en profondeur de l'uranium.

Les isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates dissous permettent d'en apprendre davantage sur leur origine (Figure III-13). Des analyses ont été réalisées au laboratoire

GEOPS. Les résultats obtenus, de 8‰ pour le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  et 6,9‰  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ , sont similaires aux premières mesures effectuées par Ph. Négrel en 2004.

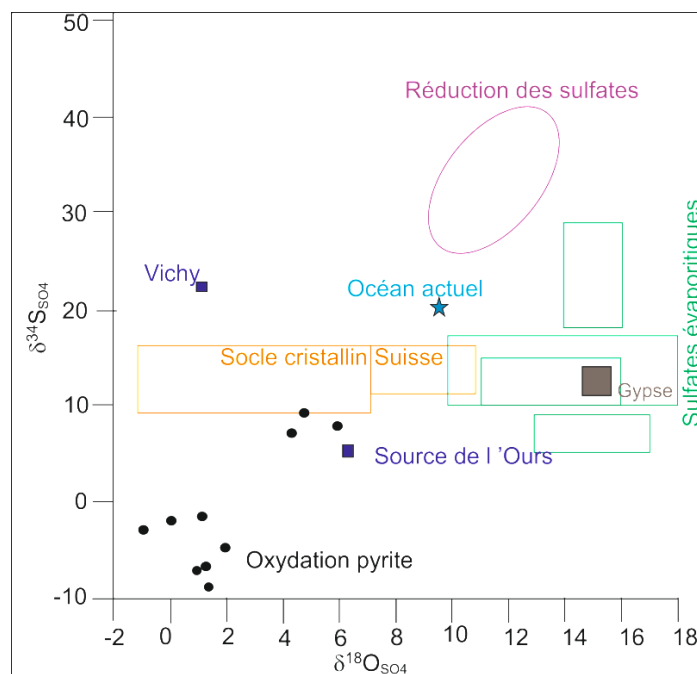


Figure III-13 Composition isotopique des sulfates de la source de l'Ours et des différentes sources de la signature (modifié de Négrel (2004), synthèse de Serra et al.).

La composition isotopique des sulfates de la source de l'Ours ne correspond à aucun grand groupe établi dans la littérature (synthèse de Serra et al. (2003)). Les sulfates de la source de l'Ours sont plus pauvres en  $^{34}\text{S}$  que les sulfates issus de la dissolution du socle. La pyrite est un minéral qui peut être présent dans les roches du Massif Central. L'oxydation des pyrites est à l'origine à la fois de sulfates et de fer en solution et pourrait notamment expliquer la présence de fer retrouvé dans les eaux à l'émergence. Cependant, les sulfates des eaux de la source de l'Ours n'ont pas une composition isotopique représentative de ces pyrites : ils sont plus riches en  $^{18}\text{O}$  et  $^{34}\text{S}$ . Si l'oxydation de la pyrite est à l'origine des sulfates en solution, il existe un autre processus en jeu à l'origine de leur enrichissement en  $^{18}\text{O}$  et  $^{34}\text{S}$ , qui peut être la réduction de sulfates. Les conditions réductrices à l'émergence sont favorables à cette hypothèse. L'oxydation de la pyrite attesterait également de conditions oxydantes dans l'aquifère profond. Si l'on compare le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau à celui des sulfates, les deux valeurs sont assez proches (8‰ contre 9,5‰). Il y a donc eut un processus de réduction qui fait que la teneur en  $^{18}\text{O}$  dans les sulfates tend vers celle de l'eau. Cependant, pour expliquer pleinement

l'origine de sulfates, il serait nécessaire d'avoir la valeur du soufre-34 de  $\text{H}_2\text{S}$ . Toutefois, cette valeur n'a jamais été déterminée dans le Massif Central.

Les eaux de la source de l'Ours ont circulé en profondeur, avec des temps de séjour très importants pendant lesquels elles ont été contaminées par les gaz magmatiques en provenance du manteau peu profond dans cette région (cf. Chapitre 1).

### III.8.1.2 Les éléments traces

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les éléments traces peuvent servir d'outils pour contraindre les processus cinétiques.

Les eaux de la source de l'Ours ont des concentrations élevées en métaux traces et principalement en lithium (5 ppm), manganèse (0,4 +/- 0,1 ppm), fer (3 +/- 0,5 ppm) et strontium (4 +/- 1 ppm). Le fer précipite en oxyde de fer dès que l'eau entre en contact avec l'atmosphère à l'émergence de la source. De nombreux éléments traces sont adsorbés sur la surface de ces oxydes (Friedrich and Catalano, 2012; Friedrich et al., 2011), notamment les terres rares légères. Cependant, cette adsorption ne va pas impacter le facteur de partitionnement entre les travertins et l'eau, car il n'y a plus d'oxydes de fer qui précipitent lorsque les travertins précipitent.

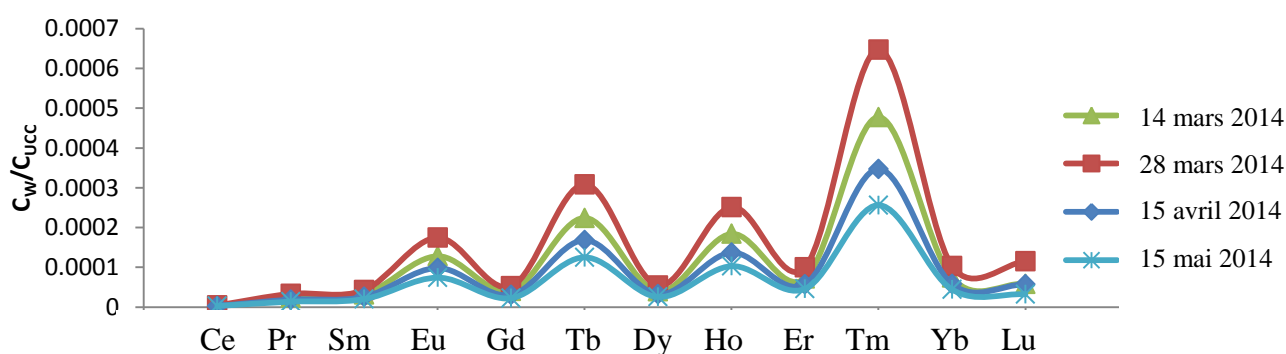


Figure III-14 Variation de la concentration en ETR.

Afin d'étudier les terres rares dans les eaux de la source de l'Ours (origine, interaction avec la roche), les concentrations mesurées dans les eaux de ces éléments ( $C_w$ ) ont été normalisées aux concentrations de la croûte continentale ( $C_{ucc}$ ) (Wedepohl, 1995) ce qui est visible sur la

Figure III-14, car elles sont similaires aux concentrations en terres rares du socle du Massif Central.

Les eaux présentent une anomalie négative en cérium, le rapport  $C_w/C_{UCC}$  pour le cérium étant le plus bas de toutes les terres rares (Figure III-14). Bien que le spectre soit relativement plat comme le montrent les rapports  $(Pr/Yb)_N$  et  $(Sm/Yb)_N$  (qui sont le rapport d'un ETR léger sur un ETR lourd) respectivement égaux à 0.3 et 0.4, les eaux sont généralement plus pauvres en ETR légers qu'en ETR lourds, en lien avec leur différence de comportement : les ETR lourds sont plus solubles que les ETR légers. En effet, l'étude de l'altération des granites montre que les granites altérés présentent une forte décroissance en ETR lourds et une légère décroissance en ETR légers comparés à un granite sain.

Le rapport  $C_w/C_{UCC}$  varie dans le temps (Figure III-14). Ces variations sont probablement dues aux variations de conditions climatiques. En effet, elles contrôlent en partie les conditions d'oxydo-réduction aux abords de l'émergence de la source et donc la précipitation des oxydes de fer, auxquels peuvent s'adsorber les ETR.

Les concentrations en ETR ne sont pas directement reliées à la salinité des eaux (i.e. aux processus d'interaction eau-roche), ni à la température des eaux (Michard et al., 1989; Sanjuan et al., 1988) et ne sont pas affectées par le dégazage de  $CO_2$  (Négrell et al., 2000). En revanche, elles sont sensibles à la présence de matière organique, c'est-à-dire qu'ils s'adsorbent sur la MO au vu de leurs valences. Les variations observées peuvent donc être également associées à des apports plus ou moins importants de matière organique.

### **III.8.2 Evolution temporelle et mélange avec les eaux de surface.**

Une hypothèse importante du travail est de considérer la signature isotopique de l'eau de la source invariable dans le temps, pour les périodes de temps de l'étude. Afin de confirmer cette hypothèse, un suivi mensuel de la composition isotopique ( $^{18}O$ ,  $^2H$ ) des eaux de la source de l'Ours et celles de l'Allier (représentative des de la nappe alluviale de l'Allier qui pourrait contaminer la source de l'Ours) a été réalisé. Si aucun mélange n'existe entre les eaux de l'aquifère alluvial de l'Allier et autres eaux de surface, avec les eaux profondes, la composition isotopique de l'eau de la source de l'Ours doit être constante. En effet, au vu des temps de séjour des eaux, la signature chimique et isotopique doit s'homogénéiser en profondeur (Milot et al., 2007; Négrell, 2004). Dans le cas d'une contamination de surface par

les eaux profondes, la signature isotopique des eaux de la source de l'Ours sera différent de celles des eaux provenant uniquement de profondeur et devrait présenter des variations saisonnières en lien avec celles observées dans les eaux de l'aquifères alluviale de l'Allier. Comme l'aquifère alluvial a une signature isotopique légèrement différente de celle de l'Allier en automne et au printemps et en hiver (Négrel et al., 2003 ;  $\delta^{18}\text{O}$  de -7 ‰ pour l'aquifère alluviale contre -8,5‰ pour l'Allier).

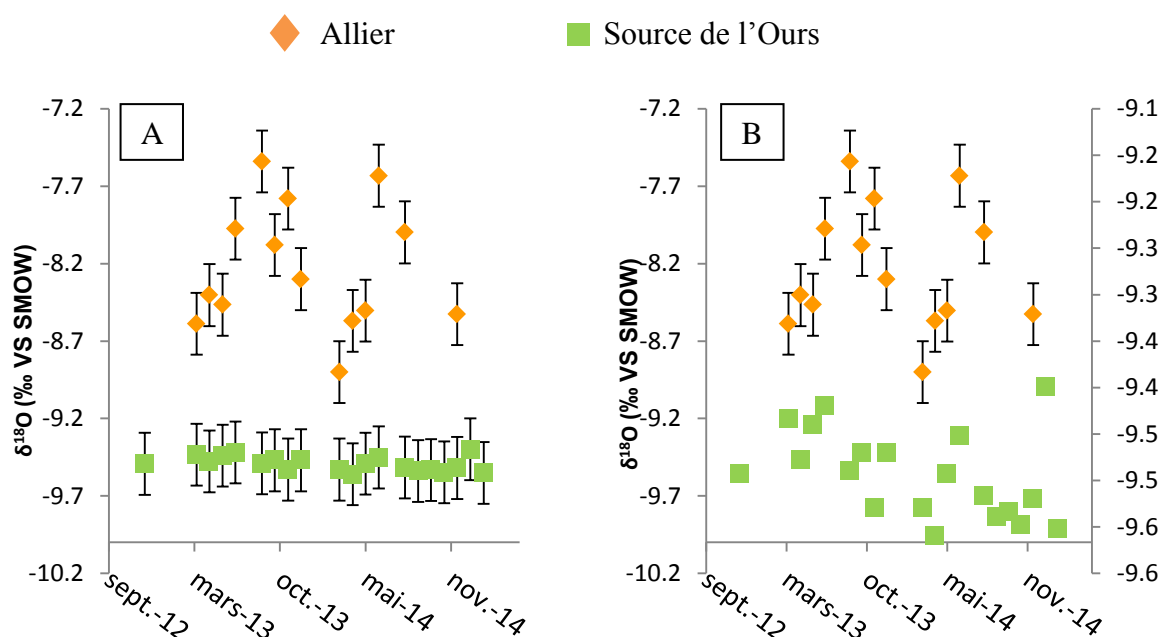


Figure III-15 Evolution mensuelle de la signature en  $^{18}\text{O}$  des eaux de la source de l'Ours, en vert et de l'Allier en orange. A. Avec la même échelle, B. Avec un zoom sur les données de la source.

La signature isotopique des eaux de l'Allier varie avec le temps comme le montrait déjà Négrel en 2003 (Figure III-15). Les eaux sont plus enrichies en  $^{18}\text{O}$  en été et plus appauvries en hiver à cause du fractionnement isotopique qui est différent. Cette variation est aussi due au fait que les gouttes de pluie sur le versant Est de la chaîne des Puys subissent une évaporation lors de leur chute (comme le montre la pente de la droite des eaux météoriques locales). L'impact de cette évaporation varie entre l'été et l'hiver, induisant une variation dans la composition isotopique des eaux de pluie et donc celle de l'aquifère alluvial de l'Allier. Les eaux sont les plus appauvries en  $^{18}\text{O}$  l'hiver avec un minimum de -8,2 ‰ en moyenne que pendant l'été certaines eaux montrent un signal évaporatoire en plus de l'effet des pluies. Cette différence été/hiver peut aussi s'expliquer par une alimentation des eaux de l'Allier par

la nappe alluviale qui est légèrement plus enrichie que la rivière (Mohammed et al., 2014), à cause de l'augmentation des temps de résidence qui va induire une légère évaporation. C'est ce que nous voyons sur la Figure III-16 où les droites des eaux météoriques locales en hiver et en été ont été représentées.

La composition isotopique des eaux de la source de l'Ours semble présenter une variation saisonnière similaire à celle des eaux de l'Allier (Figure III-15 B). Cependant, ces variations sont très faibles ( $< 0,2\text{‰}$ ), similaires à inférieures aux incertitudes de mesure ( $\pm 0,1\text{‰}$ ). Elles peuvent donc être considérées comme négligeables. Une part de mélange a cependant pu être calculée entre les eaux de l'Allier et les eaux profondes en prenant en compte les signatures isotopiques moyennes de chaque source (eau profonde et eau superficielle. La participation de l'aquifère alluvial de l'Allier à la source de l'Ours n'excède pas  $7\% \pm 0,5\%$ .

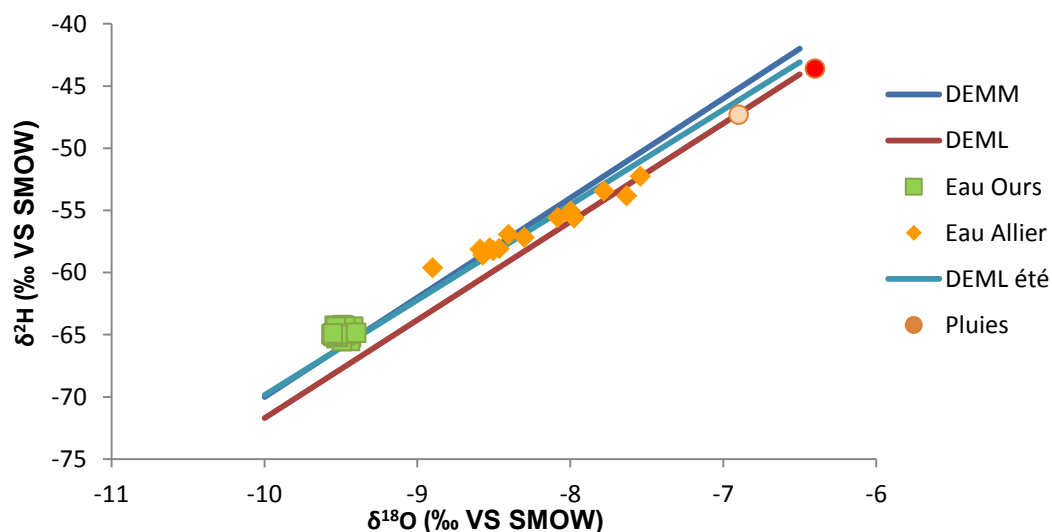


Figure III-16  $\delta^{18}\text{O}$  en fonction de  $\delta^2\text{H}$  avec les points de l'Allier et de la SO. La droite pleine est la DEMM et la droite en pointillé est la DEML. Le rond rouge, la moyenne des pluies déterminées près de Clermont-Ferrand (Mohammed et al. 2014), le rond orange la moyenne des pluies dans le bassin d'Argnat (Bertrand, 2009)

Les eaux de la source se situent sur la droite des eaux météoriques mondiales et non sur la droite des eaux météoriques locales (Bertrand 2009). G. Bertrand (2009) a établi deux droites de régression : une droite pour la période chaude, courbe bleue ciel (avril 2006-septembre 2006), une droite pour la période froide, courbe bleue foncé (octobre 2006-mars 2007). La pente obtenue pour la saison chaude ( $a = 7,68$ ) est inférieure à celle de la saison froide ( $a = 7,90$ ), ce qui tend à confirmer les phénomènes d'évaporation. La droite est proche de celle



déterminée à partir des précipitations journalières dans un contexte similaire par Gal (2005) dans le massif du Forez à Saint-Just-Saint-Rambert (Equation III-6).

**Equation III-6**

$$\delta^2\text{H} = 7,80 \delta^{18}\text{O} + 5,5 \quad (n=312)$$

Ces droites présentent donc des pentes et un excès en deutérium plus faibles que ceux de la droite météorique mondiale.

Les eaux de la source sont aussi plus pauvres en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  que les eaux de l'Allier (qui représentent les eaux météoriques au droit de la source), et beaucoup plus que la moyenne des eaux de pluie déterminée par Mohammed et al. (2014) à proximité de Clermont Ferrand en bordure de l'Allier (400 m d'altitude), et que les eaux de pluies déterminées par Bertrand en 2009 dans le bassin d'Argnat, à Sayat sur la chaîne des Puys (Altitude = 500 m ;  $\delta^{18}\text{O} = -6,9\text{‰}$  et  $\delta^2\text{H} = -47,3\text{‰}$ .) (Figure III-16).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette signature isotopique très appauvrie :

- i. que l'altitude de recharge des eaux de la source de l'Ours soit supérieure à l'altitude de la moyenne des pluies sur le bassin d'Argnat déterminée à Sayat en 2006 et 2007. Compte-tenu du gradient altitudinal isotopique dans la chaîne des Puys qui est égal à  $-0,28\text{‰}$  pour 100 m (Barbaud, 1983), la recharge se ferait à 1300 m d'altitude. Cependant, cette valeur est supérieure à l'altitude maximale de la chaîne des Puys et Des monts Forez, à l'est de la Limagne.
- ii. que des échanges existent avec le  $\text{CO}_2$  gazeux et les phases minérales à haute température (Figure III-17). Le caractère carbo-gazeux, et la composition chimique des eaux caractéristique d'une minéralisation à haute température, atteste d'une circulation profonde et lente favorable à des échanges isotopiques eau-roche. La faible température des eaux à la source ( $13,5^\circ\text{C}$ ) atteste d'une très lente remontée favorable aux échanges eau- $\text{CO}_2$ . Cependant, aucun processus ne permet l'appauvrissement en  $^2\text{H}$  de la molécule d'eau. Or les eaux de la source de l'Ours sont appauvries à la fois en  $^{18}\text{O}$  et en  $^2\text{H}$ .
- iii. que la signature de la source soit une paléo signature. La composition isotopique des eaux de la source de l'Ours correspond à celle de paléo-eaux qui montrent un appauvrissement en isotopes stables quel que soit le contexte géologique en Europe (Rozanski (1985).

Au vu de l'importance des conductivités électriques et de la dissolution de certains minéraux qui sont « résistants », il est certain que les temps de séjour sont importants : il est donc possible que les eaux de la source de l'Ours soient des eaux très anciennes. Toutefois, il est impossible à l'heure actuelle de dater ces eaux en raison des contaminations du manteau profond. De plus, d'après Rihs et al. (2000), l'analyse des séries de l'uranium dans les carbonates du Massif Central prouve que les systèmes hydrothermaux se sont mis en place il y a de nombreuses années suivant trois épisodes principaux de dépôts de carbonates: entre 253-208 ka entre 135 et 100 ka et après 8 ka.

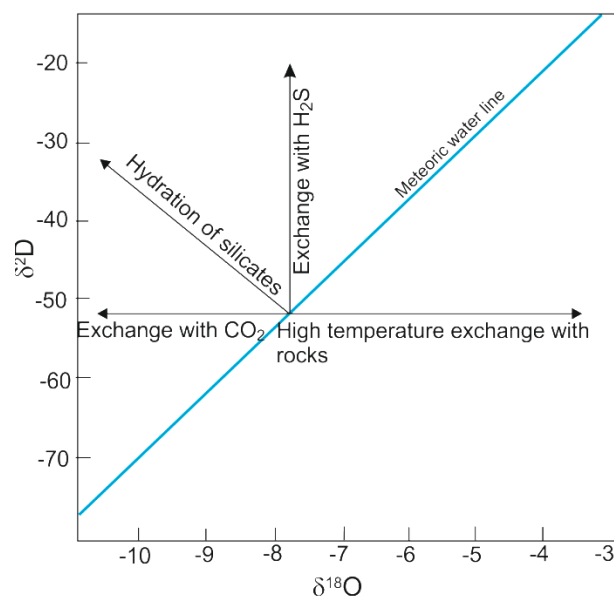


Figure III-17 Evolution de la signature isotopique de l'eau en fonction des principaux processus géologique (extrait de Clark et Fritz, 1997)

La remontée de ces eaux de la source est également très lente car la température d'émergence est à 13°C alors qu'en profondeur, la température est très élevée. Les eaux ont donc eu le temps de se refroidir et d'acquérir une température moyenne d'une eau souterraine peu profonde. Cette température est toujours la même quelle que soit la température extérieure. Enfin, le dernier argument pour une lente remontée est que le pH est proche de la neutralité alors qu'au vu des temps de résidence et de la quantité de CO<sub>2</sub> dans le manteau, celui-ci devrait être plus faible. Il y a donc du dégazage au moment de la remontée. Les eaux de la source de l'Ours sont donc probablement issues d'une recharge ancienne à un climat plus froid.

Cependant, l'argument du fractionnement isotopique ne peut pas être exclu. La signature isotopique est donc, comme nous venons de le voir, très appauvrie par rapport aux précipitations locales et à l'Allier. Au vu des températures profondes et des temps de résidence, il devrait y avoir des échanges isotopiques avec les roches/minéraux du socle et ces échanges ont tendances à enrichir l'eau en oxygène 18 (Etcheverry, 2002; Marques et al., 2000). Pour contrebalancer cet enrichissement, il y a probablement un échange à faible température avec le CO<sub>2</sub> qui a appauvri de nouveau les eaux. Ces échanges devraient être plus importants que ceux avec les minéraux silicatés. Pour que les eaux soient situées sur la DEMM, il faudrait un appauvrissement de la teneur en <sup>2</sup>H.

En conclusion, cette dernière hypothèse paraît incohérente avec le fait que la signature de ces eaux soit « retombée » sur la droite DEMM. L'argument des paléorecharges paraît donc plus que réaliste.

### **III.8.3 Evolution des conditions hydro-climatiques**

#### **III.8.3.1 Evolution des lignes d'écoulement**

Pour vérifier les variabilités d'écoulement sur le site de la source, un traçage à la fluorescéine a été effectué lors de chaque date de prélèvement (Figure III-18). Nous observons sur les photographies que les lignes d'écoulement évoluent avec le temps, comme cela a été décrit dans le chapitre 1. La ligne principale se décale peu à peu vers le Nord. Cette évolution des lignes d'écoulement est due au remplissage progressif de la zone de sédimentation par les travertins, qui force la déviation progressive de ces lignes. Cependant, la ligne principale (la plus au Sud) est pérenne. Elle n'est pas gelée non plus en hiver. Mais, lors des périodes de fortes chaleurs estivales, le point le plus en aval est à sec, probablement en raison de l'évaporation.

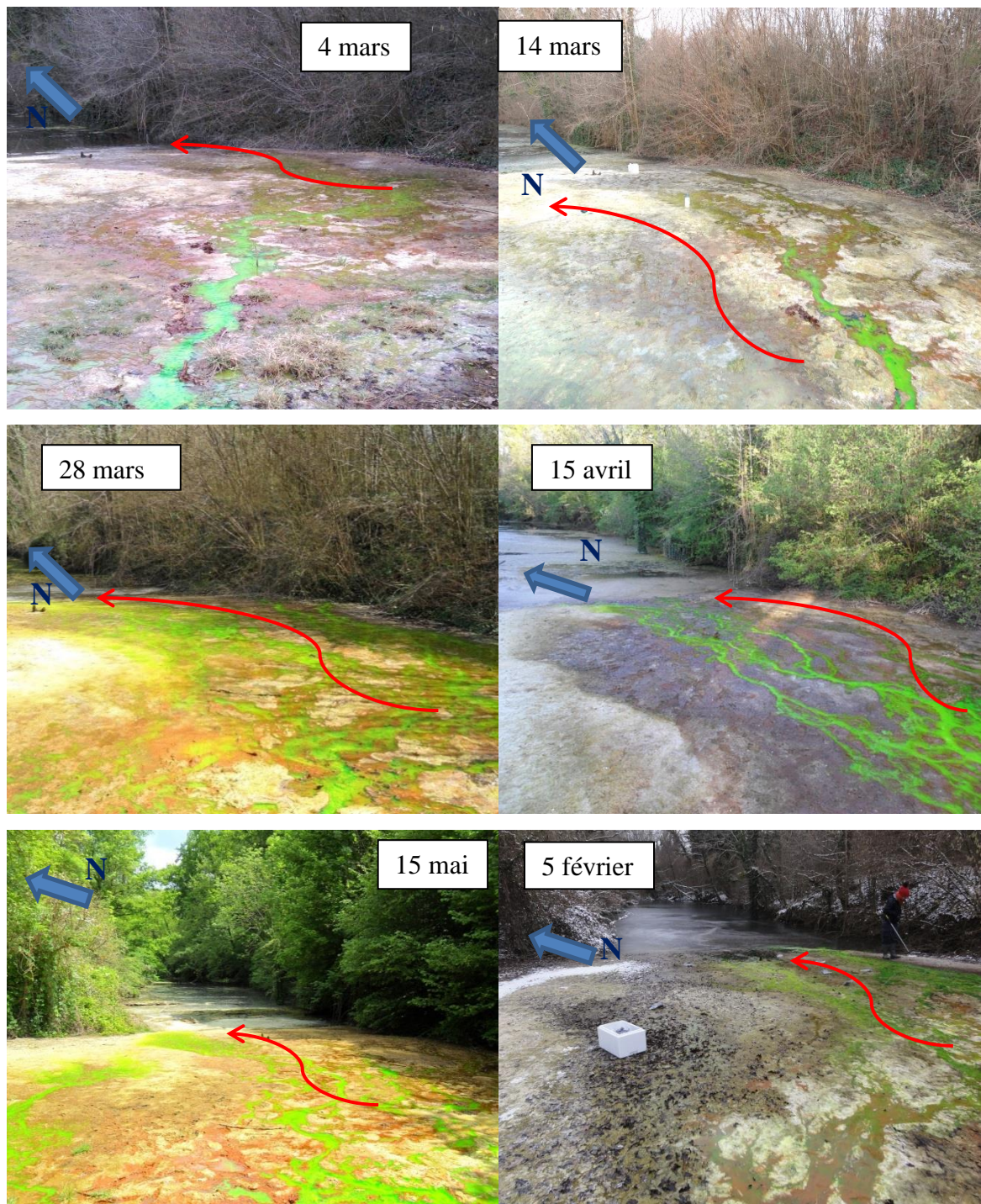


Figure III-18 Evolution des lignes d'écoulement.



### III.8.4 Evolution spatio-temporelle des eaux de la source

#### III.8.4.1 Système calco-carbonique et marqueurs de la précipitation.

Une analyse des éléments majeurs dans l'eau (alcalinité,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) a été effectuée systématiquement au droit des plaques et incluant les plaques utilisées pour quantifier et échantillonner les travertins en cours de formation (cf. partie III.7, Figure III-10).

Le long de la ligne d'écoulement, il existe une évolution notable des paramètres physico-chimiques (pH, température et conductivité électrique). Le pH augmente progressivement en raison du dégazage du  $\text{CO}_2$  présent initialement dans l'eau sous forme dissoute. Ce dégazage est lié aux contrastes entre la pression partielle de  $\text{CO}_2$  à l'équilibre avec l'eau et la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère. Compte-tenu du caractère carbo-gazeux de la source, ce dégazage débute en profondeur, en lien avec la diminution de la pression au cours de la remontée de l'eau. L'augmentation du pH, initialement faible, croît dès le début de la précipitation des travertins (Figure III-19 B). Ces variations sont contraires à l'évolution attendue lors de la précipitation de carbonates. Le pH devrait être tamponné par la consommation des ions  $\text{HCO}_3^-$  et la « formation » d'une molécule de  $\text{CO}_2$  (Equation I-5 rappelée ci-après). De plus, la disparition de  $\text{HCO}_3^-$  entraîne le relargage d'un proton  $\text{H}^+$  et modifie les équilibres entre les trois espèces de CID et pour revenir à l'équilibre le pH va changer et avoir tendance à diminuer.

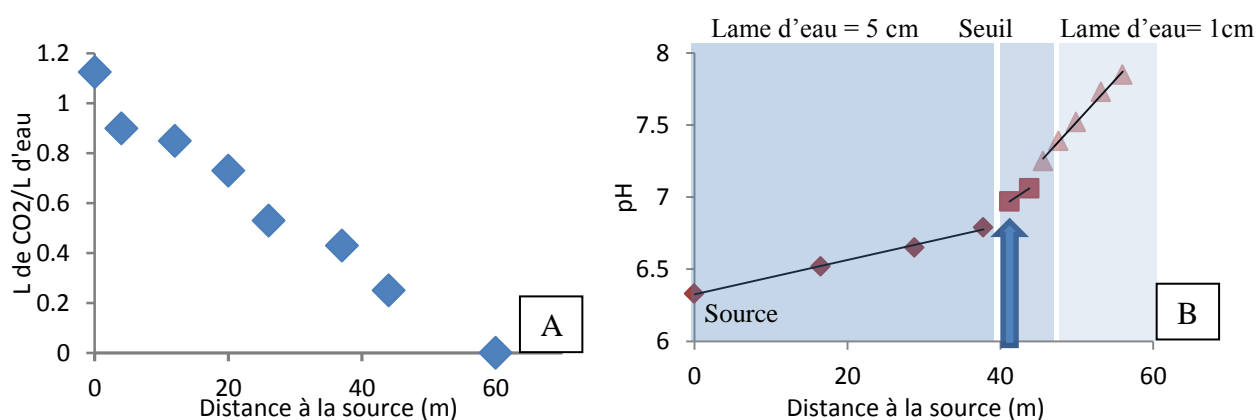


Figure III-19 A. Evolution du  $\text{CO}_2$  contenu dans l'eau en fonction de la distance à la source. B. Evolution du pH en fonction de la distance à la source.

Ici, les variations de pente, de plus en plus importantes le long de l'écoulement, sont donc principalement dues aux variations de l'épaisseur de la lame d'eau. Plus la lame d'eau est fine et plus les molécules de  $\text{CO}_2$  vont avoir de facilité à rejoindre l'atmosphère. De ce fait, le pH va avoir tendance à augmenter plus rapidement. Cette évolution est la même pour toutes les dates, ce qui indique qu'il n'y a donc pas de changements important d'épaisseur de cette lame d'eau. Le dégazage va donc avoir un impact plus important sur l'évolution du pH que la précipitation de la calcite.

En parallèle, la quantité de  $\text{CO}_2$  gazeux dans l'eau diminue le long de la ligne d'écoulement de façon quasi linéaire (Figure III-20 A). La précipitation de calcite n'a pas d'effet sur ce dégazage puisqu'elle n'en est pas à l'origine, mais une conséquence.

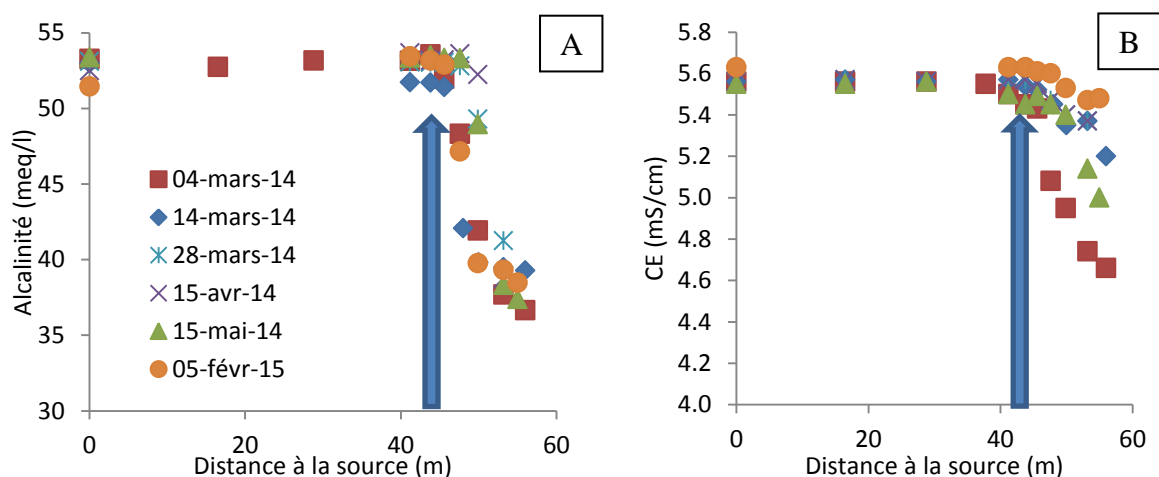


Figure III-20 A. Evolution de l'alcalinité et de la CE (B) le long de la ligne d'écoulement. Les deux légendes sont équivalentes. La précipitation est visible au bout de 40 m.

Si nous regardons l'évolution de l'alcalinité, la précipitation est clairement visible sur l'évolution de ce paramètre. Lors des 40 premiers mètres, l'alcalinité n'évolue pas : elle est stable, en raison de la précipitation des oxydes de fer. L'alcalinité n'est pas impactée par le dégazage, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 la perte de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution étant compensée par la perte de H. Puis, lorsque la précipitation débute, l'alcalinité diminue d'environ 30%. La diminution de l'alcalinité d'environ 30% à 40 mètres de la source marque le début de la précipitation de calcite (Figure III-20). La conductivité électrique (CE) suit une même évolution : initialement stable ( $5,3 \text{ mS.cm}^{-1}$ ), elle chute à 40m de la source, marquant ainsi la précipitation des travertins (Figure II-20 B). La température de l'eau tend à s'équilibrer

avec la température extérieure en s'éloignant de la source. Cependant, un écart de quelques degrés subsiste : l'équilibre thermique entre l'eau et l'atmosphère n'est jamais complètement atteint (cf. partie III.4.2).

Parmi les éléments majeurs, seules les concentrations en calcium et en carbone inorganique dissous –CID– (recalculées à partir de l'alcalinité et du pH) diminuent suite à la précipitation de la calcite et du dégazage du  $\text{CO}_2$  pour le CID (Figure III-20). Les concentrations en magnésium étant stables, la calcite qui précipite ne contient pas de magnésium.

Par ailleurs, la relation entre les concentrations en CID et le pH de l'eau est toujours la même, quelle que soit la période d'échantillonnage, c'est-à-dire qu'elle est indépendante des conditions climatiques et donc du taux de dégazage (Figure III-21). Ces observations *in situ* corroborent les expérimentations en laboratoire. L'équilibre chimique est donc atteint, ce qui signifie que la rééquilibration entre les espèces de CID est instantanée au moment du dégazage et de la précipitation. Cette évolution pourrait être modifiée par une  $p\text{CO}_2$  initiale différente à la source. Or celle-ci est constante au cours du temps, ce qui indique que cette évolution sera être tout le temps la même quelle que soit la date de prélèvement (Dreybrodt et al., 1992a; Schwarzenbach et al., 2005; Zaihua et al., 1995). C'est ce qui avait été également trouvé et conclu lors du chapitre II.

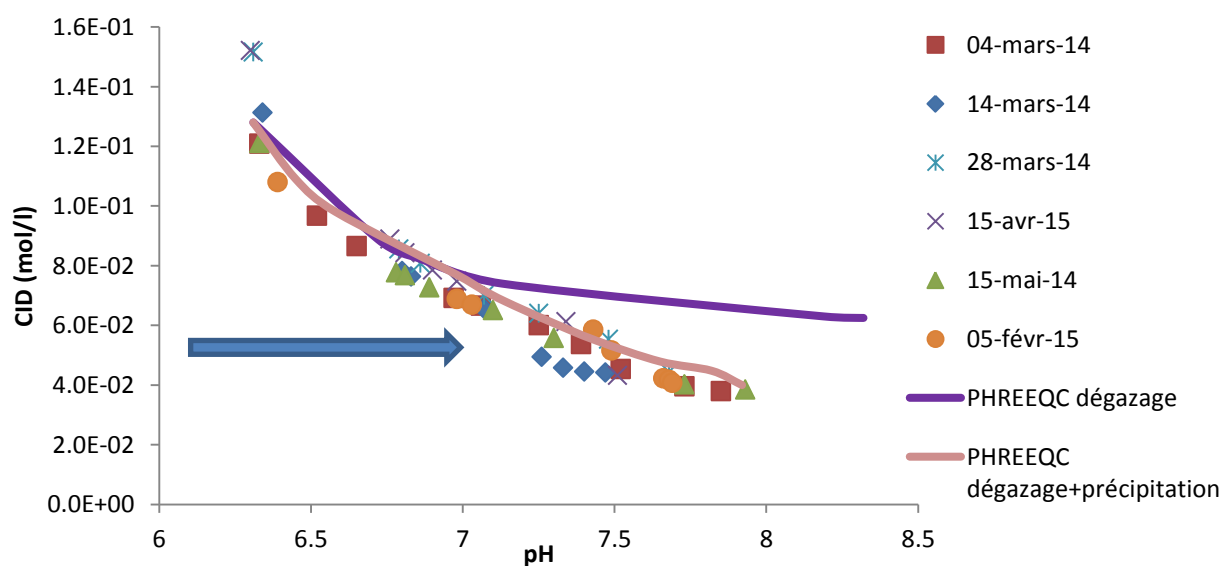


Figure III-21 Evolution du CID en fonction du pH avec les modèles réalisés sous PHREEQC et la flèche représentant le début de la précipitation.

Lors de ces périodes d'échantillonnage, il y a bien précipitation malgré la tendance linéaire, car lorsqu'un modèle de dégazage à l'aide du logiciel PHREEQC, partant de la chimie de la source, est réalisé, l'évolution du CID en fonction du pH ne suit pas du tout cette tendance (Figure III-21-courbe mauve). Sur cette évolution du modèle, le CID se stabilise pour une valeur de  $6.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , alors que d'après les données mesurées, il continue à diminuer du fait de la précipitation. Le pH de précipitation est égal à 6,8.

Comme il n'y a pas de différence de l'évolution pH VS. CID, nous avons utilisé un autre traceur du système calco-carbonique qu'est l'IS vis-à-vis de la calcite. L' $IS_{\text{calcite}}$  augmente avec le pH suivant une relation linéaire (Figure III-22) jusqu'à la précipitation. En effet, La chute de l' $IS_{\text{calcite}}$ , alors que le pH continue d'augmenter, marque la précipitation de la calcite. Celle-ci débute pour un  $IS_{\text{calcite}}$  supérieur à 1,5 et non à partir d'un  $IS_{\text{calcite}}$  égal à 0,9 comme cela a été montré lors des expériences de précipitation (les indices de saturation sont exprimés en logarithme). Certains inhibiteurs, comme le fer ou le magnésium, pourraient expliquer cette précipitation tardive. Présents en grande quantité, ils ralentissent la précipitation de travertins (Nielsen et al., 2013; Watkins et al., 2013). Sur le site, la précipitation des travertins débute dès qu'il n'y a plus de précipitations d'oxydes de fer. Le fer peut donc jouer ici le rôle d'inhibiteur principal.

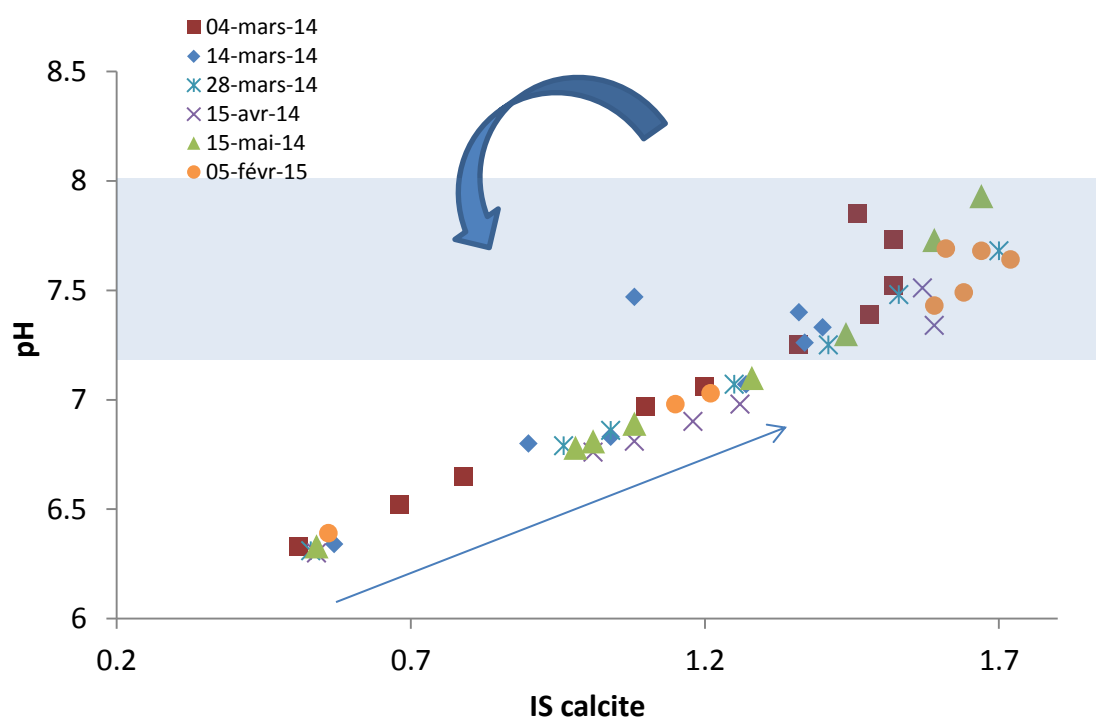


Figure III-22 Evolution du pH en fonction de l'indice de saturation. La ligne bleue marque le début de la précipitation.



La diminution de l' $IS_{\text{calcite}}$ , dès que la calcite précipite, est dépendante de la période d'échantillonnage et donc, des conditions de température et d'hydrodynamique de la source. Toutefois, les tendances sont toutes différentes en fonction de la période d'échantillonnage. Elle est bien visible en février et début mars (*i.e.* la fin de l'hiver), avec une précipitation de plus en plus précoce vers la mi-mars. Cependant, au printemps, l' $IS_{\text{calcite}}$  ne diminue plus (Figure III-22). Il est probable qu'il y ait une compétition entre la cinétique de précipitation de la calcite et celle de la formation des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  à partir de  $\text{HCO}_3^-$ , donc de la vitesse de dégazage. Lorsque l' $IS_{\text{calcite}}$  diminue (fin de l'hiver), le taux de précipitation est plus rapide que celui de la formation de  $\text{CO}_3^{2-}$ . A l'inverse, lorsque l' $IS_{\text{calcite}}$  continue d'augmenter (printemps), le taux de précipitation de la calcite doit être inférieur à celui de la formation des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ .

La question qui se pose est de savoir quelle est l'origine de ce changement dans « le taux de précipitation » au moment du prélèvement. Est-ce uniquement lié à un facteur de température ou est-ce également lié au débit de la source? Comme il n'y a pas de relation entre date de prélèvement et évolution de l' $IS_{\text{calcite}}$ , nous supposons que le principal paramètre qui va agir sur l'évolution du système calco-carbonique est l'hydrodynamique. En effet, il est possible de déterminer que les variations de la lame d'eau vont être le facteur dominant sur les variations de taux de précipitation, car pour des températures assez similaires, les variations d' $IS_{\text{calcite}}$  sont importantes et, *a contrario*, pour des températures très différentes (5 février et 15 mai), les évolutions ne sont pas très éloignées.

Pour valider les observations et répondre à cette question, le modèle de dégazage couplé au modèle de Plummer a été réalisé avec le logiciel PHREEQC (Appelo and Postma, 2005) (Figure III-21–courbe rose) et celui-ci correspond aux données. Pour que le pH et CID calculés se calent aux valeurs mesurées, la précipitation de calcite est indispensable, de même que pour l' $IS_{\text{calcite}}$ .

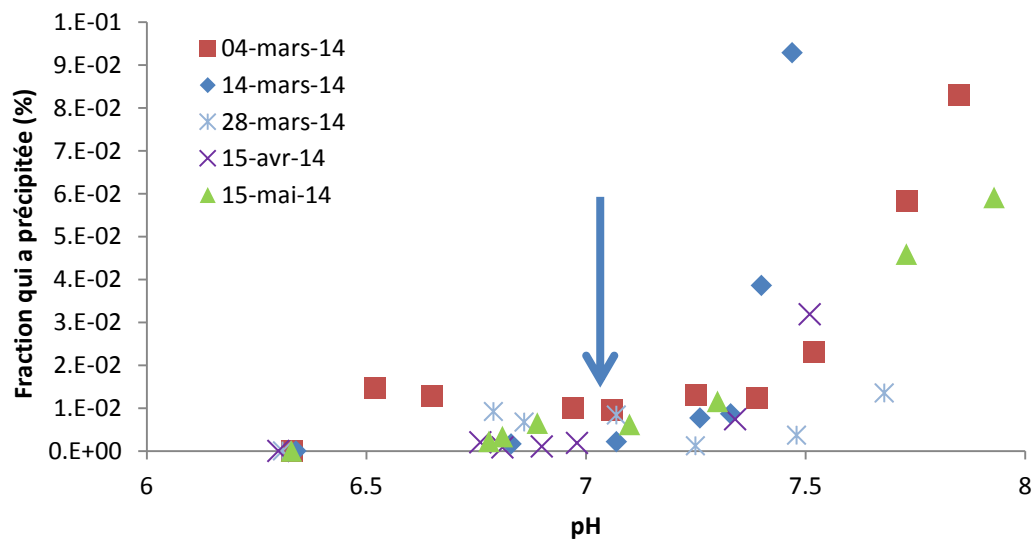
Dans le cas d'échantillons « naturels », le taux de précipitation de la calcite est dépendant de la géométrie du site (Dreybrodt et al., 1997) ainsi que du débit (Zaihua et al., 1995). Pour tenir compte de cette dépendance et pour caler le modèle aux données, la variable A/V a été modifiée (sans critère préalable), la température mesurée in-situ est aussi ajoutée au modèle. Le détail des valeurs

Pour déterminer quel est le processus dominant entre précipitation et dégazage –nécessaire pour comprendre l'évolution du carbone 13- les parts de carbone perdues par dégazage et

précipitation ont été calculées à partir de l'évolution des concentrations en calcium et en CID (Tableau III-4). La majorité du carbone perdu est due au dégazage, la part perdue par précipitation est quasi négligeable. Il y a un facteur 100 entre les deux parts. C'est donc le processus dominant et qui va contrôler aussi l'évolution d'un point de vue isotopique.

**Tableau III-4** Variation du taux de carbone perdu lors de la précipitation et du dégazage en fonction de la distance à la source.

Distance à la source	Fraction de carbone $\text{CaCO}_3$	Fraction de carbone $\text{CO}_2$
0	0,00E+00	1,00
16,5	1,48E-02	9,85E-01
28.8	1,28E-02	9,87E-01
41.2	1,00E-02	9,90E-01
43.8	9,55E-03	9,90E-01
45.6	1,41E-02	9,86E-01
47.6	1,24E-02	9,88E-01
49.9	2,30E-02	9,77E-01
53.2	5,84E-02	9,42E-01
55	8,25E-02	9,18E-01



**Figure III-23** Evolution de la quantité de calcite qui précipite. La flèche représente le début de la précipitation des travertins

La fraction de calcite qui a précipité semble indépendante du pH (Figure III-23), puisque, pour une même valeur de pH, la quantité de calcite qui a précipité varie suivant la date d'échantillonnage et est donc directement liée aux conditions hydro-climatiques. Par ailleurs, les différences observées, entre les différentes dates de prélèvement, correspondent à celles déjà observées pour les  $IS_{calcite}$ . Par exemple, pour un pH équivalent, les valeurs du mars ont les valeurs les plus importantes alors que celles mesurées le 28 mars sont les plus faibles.

La température varie peu pour les différentes périodes de prélèvement. Il est donc fort probable que la hauteur de la lame d'eau a un impact beaucoup plus important que précédemment estimé. Hansen et al. (2013) et Dreybrodt (2008) considèrent que, pour des fines lames d'eau, le temps d'équilibration de la précipitation va dépendre de la hauteur d'eau et d'un facteur cinétique : le temps d'équilibration entre l'eau et les carbonates est de 400 s pour une lame d'eau égale à 0,01 cm et augmente avec la hauteur d'eau. Au vu des débits sur les différentes lignes d'écoulement du site ( $\approx 1,5 \text{ l.s}^{-1}$ ) et des lames d'eau associées ( $\approx 1 \text{ cm}$ ), des analogies peuvent être faites avec ces travaux, c'est-à-dire que l'équilibre chimique eau/calcite ne sera pas atteint.

Pour résumer, l'évolution du pH en fonction du CID est indépendante des conditions hydroclimatiques et de la quantité de dégazage : l'équilibre est instantané, *i.e.* il existe une seule valeur de CID pour une même valeur de pH, et ce, quelles que soient les conditions environnementales. Cependant, il n'en est pas de même pour les quantités de calcite qui précipite, quantités qui seront dépendantes de ces conditions. Au vu de la faible variation des températures des eaux de la source de l'Ours, les conditions hydrodynamiques doivent être le facteur prépondérant.

#### III.8.4.2 Evolution spatiale et temporelle du taux de précipitation

Des plaques de plexiglas ont été déposées en différents point du site pour mesurer le taux de précipitation de travertin en temps réel. Ces taux sont calculés à partir du poids de travertins précipités sur la plaque durant un temps donné (Equation III-7).

**Equation III-7**

$$R = (W/A \cdot t) \cdot d$$

où  $W$  est le poids des travertins sur la plaque, pesé après un séchage (g) ;  $A$  est l'aire de la plaque de plexiglas ( $49 \text{ cm}^2$ ) ;  $t$  est le temps de pose de la plaque (jours) et  $d$  est la masse volumique de la calcite (2,71).



lorsque ce ratio augmente jusqu'à la valeur de 0.33, le taux de précipitation augmente. Ce taux de précipitation va avoir tendance à augmenter pour compenser les écarts d'activité entre les deux ions. De plus, lorsque ce ratio est faible, la précipitation va être rapide et homogène, contrairement à un fort ratio (Wolthers et al., 2012).

Ici, le taux de précipitation augmente avec la diminution du taux de calcium lié à la précipitation ; à l'inverse, le  $\text{CO}_3^{2-}$  continue à augmenter à cause du dégazage et du changement de la spéciation du carbone. L'indice de saturation qui augmente va également provoquer une augmentation du taux de précipitation. Le détail de ces processus de précipitation sera développé dans le chapitre 4.

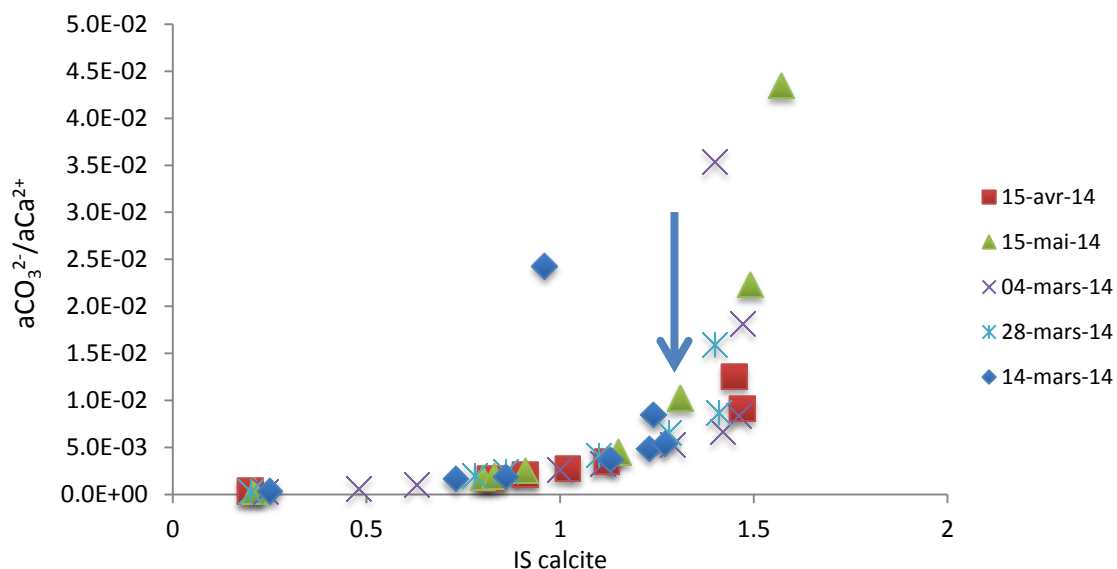


Figure III-25 Variation du ratio  $a\text{CO}_3^{2-}/a\text{Ca}^{2+}$  en fonction de l'indice de saturation de la calcite.

#### Comparaison printemps vs hiver :

L'évolution spatiale des taux de précipitation n'est pas identique en fonction de la saison considérée (Figure III-25). Pendant l'été, la précipitation est favorisée et les réactions sont plus rapides (Chapitre 2). De plus, l'activité biologique, lors de cette même saison, est un facteur supplémentaire pour une précipitation accrue car certaines espèces sont les moteurs directs de la calcification (Pentecost, 1991). Au contraire, les lames d'eau très fines gèlent en hiver, ce qui annihile la précipitation. Néanmoins, il y a des écoulements épargnés par le gel (lignes d'écoulement majeures). Malgré des pH plus élevés en hiver  $-\text{CO}_2$  est plus soluble

dans l'eau pour des températures élevées- qu'en été, les taux de précipitation de calcite sont moins importants en hiver (Figure III-24 et 26). Les paramètres qui contrôlent la précipitation sont donc davantage la température et les conditions hydrodynamiques que le pH et la chimie de l'eau.

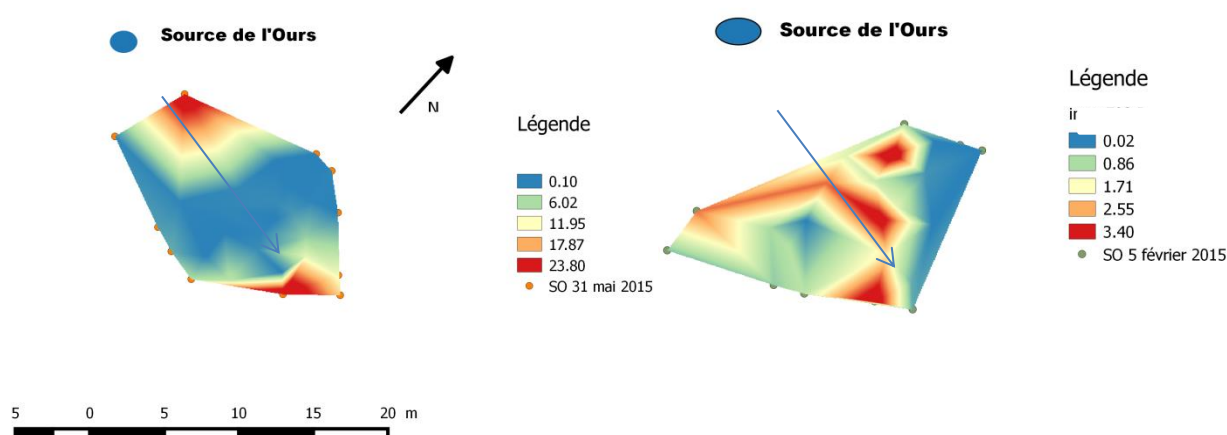


Figure III-26 Comparaison de l'évolution spatiale du taux de précipitation (en cm.an<sup>-1</sup>). A droite, prélèvement le 5 février 2015, à gauche le 31 mai 2014. La flèche représente la ligne d'écoulement.

#### III.8.4.3 Variation de long de l'écoulement de l'oxygène 18 de l'eau

Sur un graphique  $\delta^2\text{H}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  sur lequel sont représentés les points prélevés le long de la ligne d'écoulement pour les sept dates d'échantillonnage, nous voyons que les points sont proches de la droite des eaux météoriques mondiales et que les évolutions en  $^{18}\text{O}$  sont très faibles. Ces variations sont de l'ordre des barres d'erreurs, avec le point le plus enrichi à -9,2‰ vs SMOW et le plus appauvri à -9,6‰ vs SMOW avec une moyenne à 9,5‰ (Figure III-27). Le deutérium varie aussi le long de l'écoulement, de -65‰ à -63‰ vs SMOW. La précipitation et le dégazage n'ont donc pas un impact significatif sur la signature de l'eau en  $^{18}\text{O}$  le long de l'écoulement.

En effet, lors de la précipitation et du dégazage, l'eau devrait s'équilibrer avec les espèces de carbone inorganique dissous qui sont consommées à la fois par le dégazage et la précipitation, consommation qui entraîne un changement de la spéciation, créant alors un déséquilibre entre l'oxygène 18 de l'eau et celui du carbone inorganique dissous. Pour rétablir cet équilibre, il y a des échanges isotopiques qui vont avoir lieu entre la molécule d'eau et ces espèces de

carbone (Dreybrodt (2008)). L'équilibre isotopique eau-calcite va ainsi être contrôlé par l'équilibre eau-CID et non pas par les échanges eau-calcite.

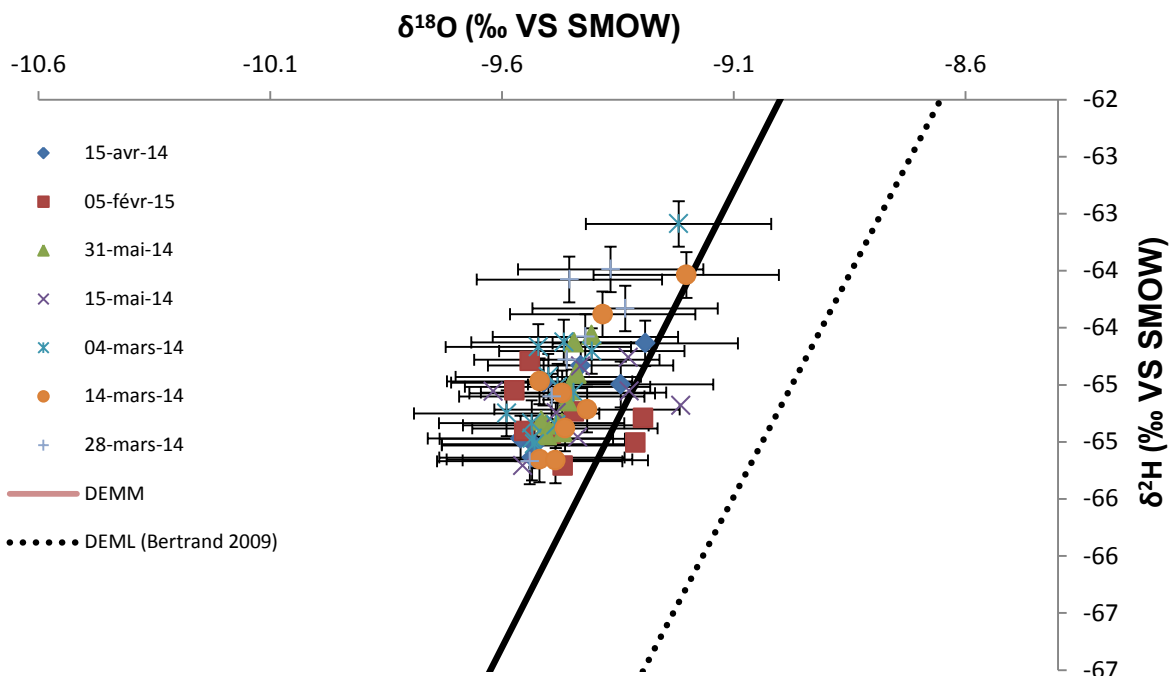


Figure III-27  $\delta^{18}\text{O}$  en fonction de  $\delta^2\text{H}$ . La droite pleine est la DEMM et la droite en pointillé est la DEML

Pourquoi n'y a-t-il pas d'équilibre isotopique ? D'après les expérimentations présentées dans le chapitre 2, l'oxygène 18 de l'eau n'évolue pas lors d'un dégazage important. Et de même que ce qui est observé ici (Figure III-27), il n'y a pas non plus de tendance oxygène  $^{18}\text{O}/\text{pH}$ , les variations restant dans les barres d'erreurs (Figure III-28). Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, le temps d'équilibration avec les espèces de carbone dissous varie entre 80 et 1000 minutes, et dépend de la température, du pH et de la  $\text{pCO}_2$ . L'équilibre isotopique n'est donc pas atteint dans ce cas-là. Cependant, la lame d'eau au niveau de la source de l'Ours est plus faible que celle de la bouteille d'expérience : le temps d'équilibration devrait donc être légèrement plus faible (Hansen et al., 2013). Mais, la quantité de molécules de carbone est très faible par rapport à la quantité de molécule d'eau de la source, *i.e.* environ  $60 \text{ mol.L}^{-1}$  d'eau et  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  pour la source de l'Ours contre  $3\text{-}5 \text{ mmol.L}^{-1}$  pour les expérimentations. De plus, s'il y avait un équilibre, il ne serait pas visible au vu des fortes concentrations d'eau en comparaison avec celles du carbone. Enfin, il n'y a pas de variations en fonction des dates de prélèvement et des températures.

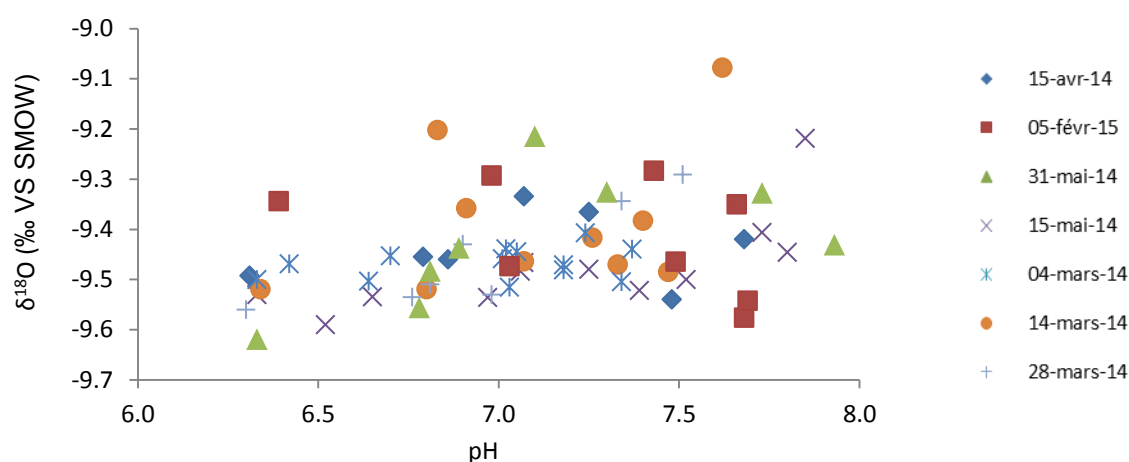


Figure III-28 A. Variation de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$  en fonction du pH.

Selon Zeebe (2007), il est important de connaître la valeur du fractionnement entre  $\text{H}_2\text{O}$  et la somme des espèces de carbone dissous en solution car ce fractionnement étant dépendant du pH, la valeur de l'oxygène 18 de l'eau va également dépendre du pH. Pour les pH que l'on retrouve à la source de l'Ours et le long de son écoulement, ce facteur de fractionnement va donc varier d'environ 3 à 4‰.

Pour calculer une température selon les équations définies dans la littérature, nous avons utilisé une valeur moyenne de cette signature en oxygène 18 et l'avons comparé aux équations définies et qui relient le fractionnement isotopique à l'équilibre avec la valeur de température (partie III.8.6.4). Etant donné que la signature des espèces de CID varie à cause dans un premier temps du dégazage et dans un second temps de la précipitation, la signature de la calcite va varier en fonction de la température et de la cinétique de précipitation.

Pour expliquer certaines des variations, il est possible d'évoquer les phénomènes d'évaporation. Dans de nombreux sites à travers le monde où les travertins précipitent, cette évolution –enrichissement en oxygène 18 et deutérium– est significative (Di Benedetto et al., 2011; Kele et al., 2008; Kele et al., 2011; Sun et al., 2014a; Yan et al., 2012). Dans tous ces cas, l'enrichissement est principalement dû à de l'évaporation en raison des températures élevées des eaux d'origines, ceci augmentant le signal climatique au sein des travertins.

En faisant un simple bilan de masse il a été possible de calculer un taux d'évaporation d'après l'Equation III-8 :



## Equation III-8

$$\delta_{L1} * L1 = \delta_{L2} * (L1 - E)$$

où L1 correspond au volume d'eau que nous prenons comme égal à 1L, et E à la quantité d'eau évaporée par litre d'eau qui va être calculé. Les deltas 1 et 2 indiquent respectivement les points amont et aval.

Ces calculs ont donnés un pourcentage d'évaporation compris entre 0 et 2%. Ce qui est très faible et donne des valeurs très variables le long de l'écoulement. S'il y avait de l'évaporation, nous verrions une différence entre les échantillons prélevés fin mai et ceux prélevé en février, ce qui n'est pas le cas. Ceci peut s'expliquer par le fait que, sur le site, les températures ne sont pas très importantes (température maximale mesurée de 25°C) et l'humidité est importante. De plus, les ions conservatifs tels que les chlorures ne montrent aucune tendance.

L'évolution de la signature en deutérium peut être due au fractionnement plus ou moins important avec le H<sub>2</sub>S.

## III.8.4.4 La température

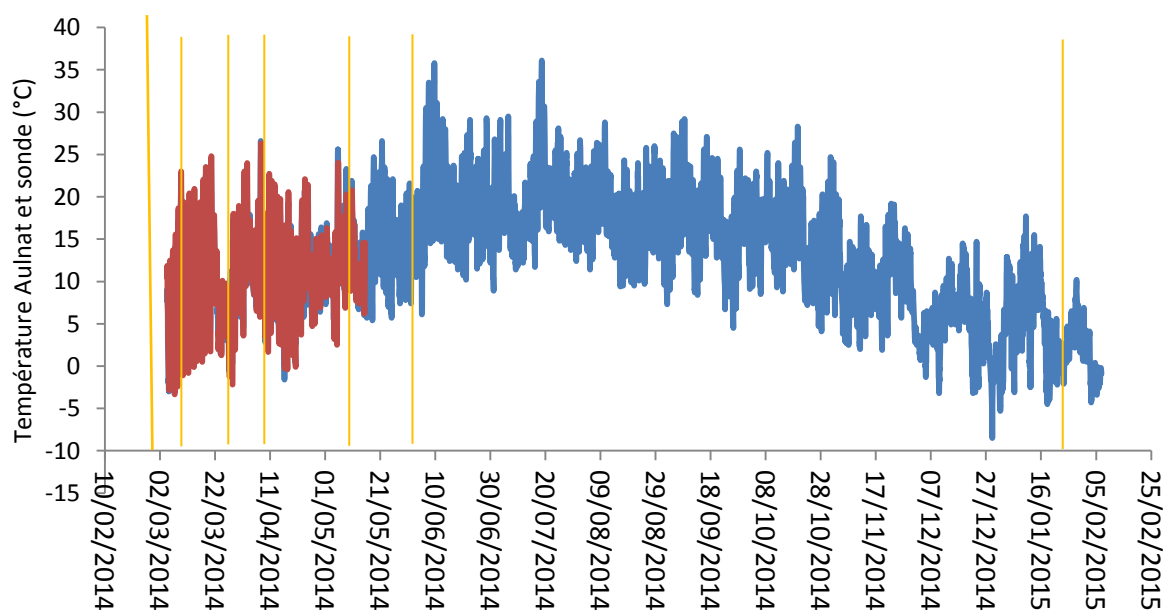
*La température de la période d'étude*

Figure III-29 Evolution des températures horaires de 2014 à 2015. En rouge, les mesures in-situ en bleu les mesures à Aulnat (Météo France)

Comme expliqué précédemment, nous avons installé une sonde sur le site de la source, sonde qui a été malheureusement vandalisée. Nous avons donc été contraints de considérer les températures mesurées à Aulnat pour comparer les deux enregistrements. Il est à noter que la différence entre ces deux enregistrements est très faible ; de ce fait, il est possible de se baser sur les températures mesurées à Aulnat pour toute cette étude (Figure III-29).

Les jours de prélèvement ont été placés (barres jaunes). La période du printemps et hivernale a bien été couverte. Cependant, il n'y a pas de données pour la période estivale.

### *Les températures de l'eau*

Dans les équations reliant le facteur de fractionnement (calcite eau dans le cas de l'oxygène 18 et calcite- $\text{HCO}_3^-$  dans le cas du carbone 13), la température considérée est la température de l'eau au moment de la précipitation et non celle de l'air. Néanmoins, la température de l'eau n'est pas toujours à l'équilibre avec celle de l'air mesurée à l'aide de sonde DIVER (Figure III-30)

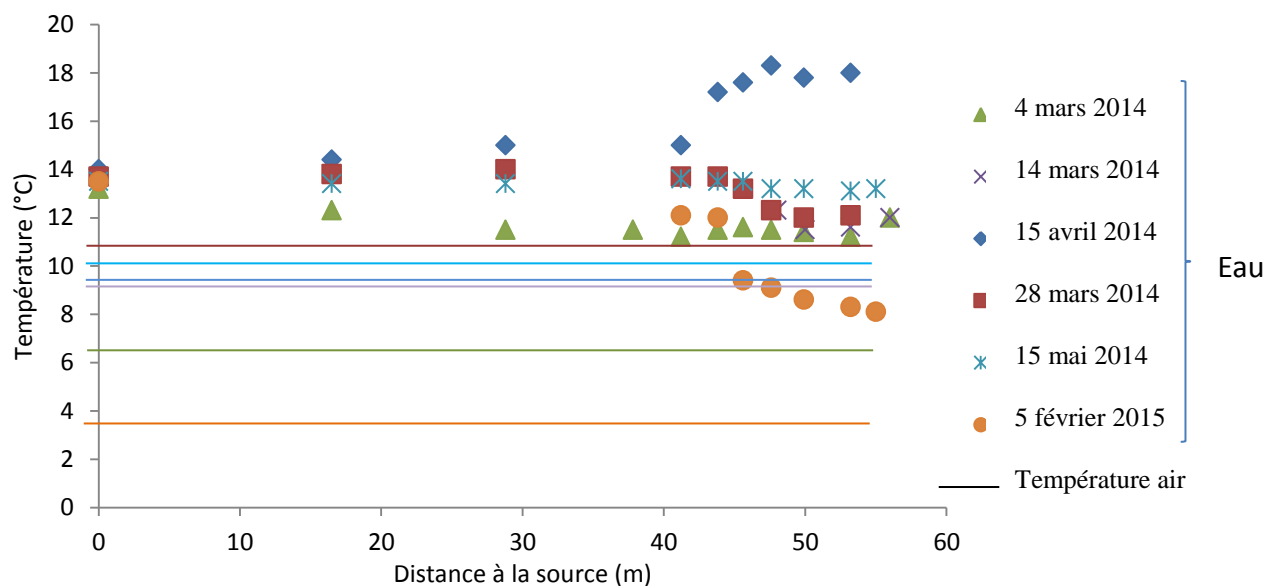


Figure III-30 Evolution de la température en fonction de la distance à la source.

La température de l'eau à la source est plus élevée que celle de l'air pour les différentes d'échantillonnage. Lorsque la lame d'eau s'amincit après 40 m, la température de l'eau commence à s'équilibrer avec la température extérieure sans jamais l'atteindre. L'équilibre

avec les conditions climatiques n'est donc pas totalement réalisé. Pour le 15 avril, les prélèvements ont été faits au moment de l'après-midi où la température de l'air était maximale.

Il est alors possible de s'interroger sur la validité des températures de l'air utilisées pour faire les comparaisons avec les calculs effectués à l'aide du facteur de fractionnement de l'oxygène 18 entre la calcite et l'eau, qui donnent une température supposée de l'eau. Est-ce que cela ne va pas induire des biais ? Les différences observées dans le chapitre 1 sur les carbonates fossiles peuvent également être expliquées par ces différences températures air/eau.

#### III.8.4.5 Evolution du carbone 13 du CID

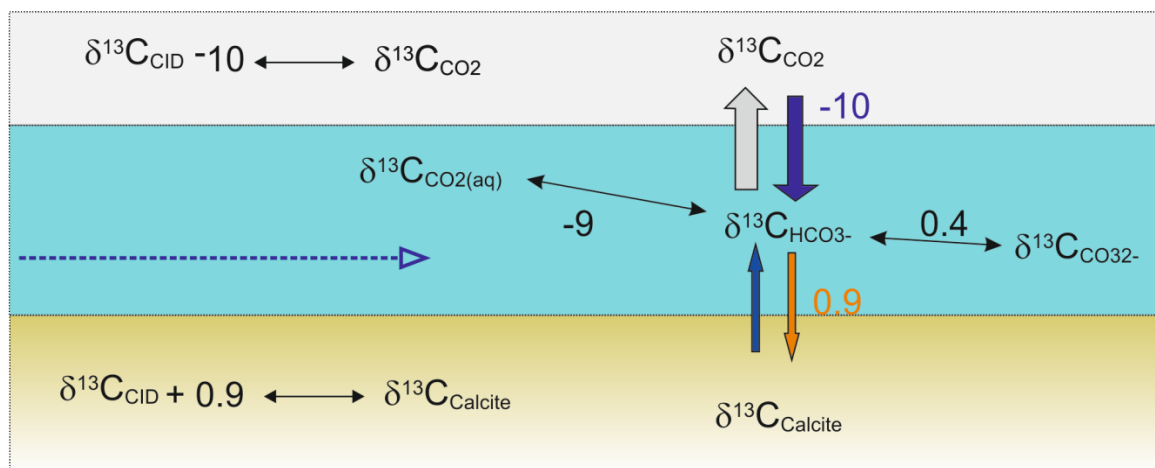


Figure III-31 Fractionnement au moment de la précipitation des travertins, avec les ions bicarbonates comme ions dominants au pH des eaux de la source de l'Ours.

#### *Ligne d'écoulement principale*

Le carbone 13 est un isotope complexe à étudier puisqu'il répond à un double fractionnement : un fractionnement au moment du dégazage du  $\text{CO}_2$  et un fractionnement lors de la précipitation de la calcite (Figure III-32). Lors du dégazage, le  $\text{CO}_2$  formé est globalement appauvri en  $^{13}\text{C}$  par rapport au carbone dissous, pour la gamme de pH des eaux de la source de l'Ours considérée (Chapitres 1 et 2; Zhang et al., 1991). Le carbone inorganique dissous résiduel se trouve dès lors enrichi en  $^{13}\text{C}$ . La précipitation aurait l'effet inverse, la calcite s'enrichissant en  $^{13}\text{C}$  par rapport au CID pour la gamme de pH des eaux étudiées. Cependant, le fractionnement isotopique entre le CID et la calcite est moins

important qu'entre le CID et le CO<sub>2</sub> formé. Par ailleurs, les observations de terrain (présence de matière organique mélangée à la calcite qui précipite) ont mis en évidence une activité biologique qui peut rendre encore plus complexe l'interprétation de la composition en <sup>13</sup>C du CID. En effet, les bactéries utilisent aussi le carbone en solution, privilégiant le <sup>12</sup>C. Le CID résiduel doit s'en trouver enrichi.

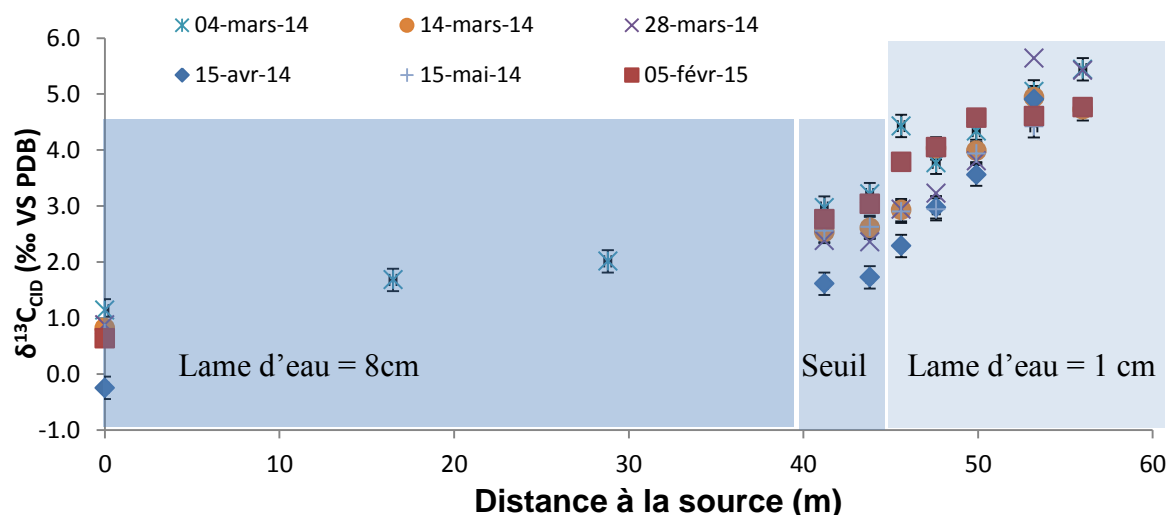


Figure III-32 Evolution du  $\delta^{13}\text{C}$  du CID en fonction de la distance à la source.

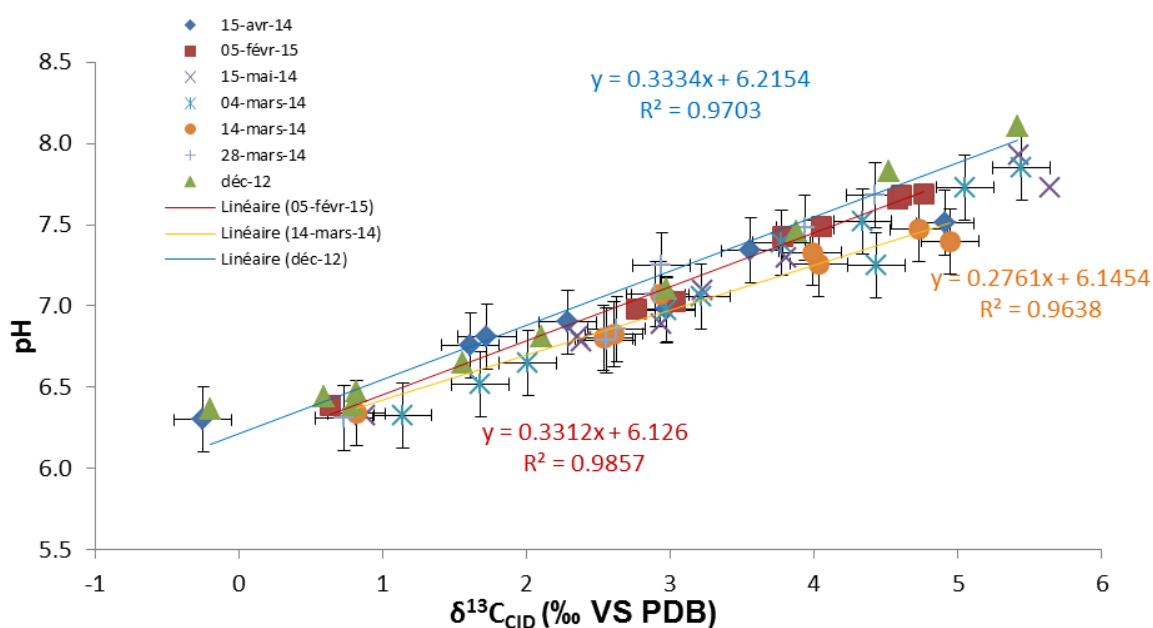


Figure III-33 Evolution du pH en fonction du  $\delta^{13}\text{C}$  du CID avec les trois droites de tendances (moyenne, minimale et maximale)

Sur le site d'étude, le  $\delta^{13}\text{C}$  du CID de l'eau à la source n'est pas constant au cours du temps. Il augmente ensuite légèrement le long de la ligne d'écoulement en s'éloignant de la source (Figure III-32). L'enrichissement s'accroît à partir de 40 m. Par ailleurs, les teneurs en  $^{13}\text{C}$  du CID sont directement reliées à celle du pH (Figure III-33). Ces évolutions sont corrélées à l'épaisseur de la lame d'eau. En effet, entre 0 et 40 m de distance, la lame d'eau est épaisse (8 cm), limitant les échanges avec l'atmosphère. A partir de 40 m de distance, la lame d'eau devient très fine (1-2 cm) favorisant le dégazage et par conséquent l'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  du CID résiduel et l'augmentation du pH. La précipitation de calcite à partir de 40 m de distance n'a pas d'effet visible sur les teneurs en  $^{13}\text{C}$  du CID. Les données chimiques mettaient déjà en avant le rôle prépondérant du dégazage sur les concentrations en CID comparé à la précipitation de la calcite, ce qui est également visible ici. De plus, l'évolution des teneurs en  $^{13}\text{C}$ , tout comme le pH, dépend donc de la morphologie du site (hauteur de la lame d'eau) (Wiedner et al., 2008).

Selon Udowski et al. (1978), l'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  du CID résiduel est plus important lors du dégazage seul que lors de la combinaison entre dégazage et précipitation de travertins issus d'une source en Allemagne. Cette observation est cohérente avec les facteurs de fractionnements entre le CID et le  $\text{CO}_2$  qui tendent à enrichir le CID résiduel en  $^{13}\text{C}$ , alors que les facteurs de fractionnement entre le CID et la calcite tendent à l'effet inverse, contrebalançant ainsi le fractionnement associé au dégazage. Or, pour les eaux de la source de l'Ours, la relation entre le  $\delta^{13}\text{C}$  du CID des eaux et le pH le long de la ligne d'écoulement est linéaire, même pour des pH supérieurs à 7,2 (pH à partir duquel la calcite précipite), ce qui confirme que l'effet de la précipitation de calcite sur les teneurs en  $^{13}\text{C}$  du CID est négligeable sur notre site (Figure III-33). Aucune différence n'est observée entre la signature avant précipitation et la signature après précipitation, au vu de la faible dépendance des facteurs de fractionnement  $\text{HCO}_3$ -calcite avec la température (Romanek et al., 1991) et de la faible valeur de ce facteur de fractionnement. L'autre explication de cette linéarité est que la fraction de carbone qui intègre la calcite est beaucoup plus faible que la fraction éjectée sous forme de  $\text{CO}_2$ . C'est donc le dégazage qui va principalement contrôler l'évolution du carbone 13 du CID.

De plus, la relation entre le  $\delta^{13}\text{C}$  du CID et le pH varie peu suivant les périodes d'échantillonnage : l'équation moyenne de la droite de corrélation (la pente moyenne est égale à 0,3312 avec comme valeurs extrêmes : 0,3334 et 0,2767 ; l'ordonnée à l'origine moyenne : 6,126 et les valeurs extrêmes : 6,2154 et 6,1454) peut dès lors être utilisée pour relier ces deux

paramètres, que ce soit avant ou pendant la précipitation de la calcite. Les teneurs en  $^{13}\text{C}$  du CID ne dépendent donc que du pH.

*Ligne d'écoulement secondaires et variations été/hiver :*

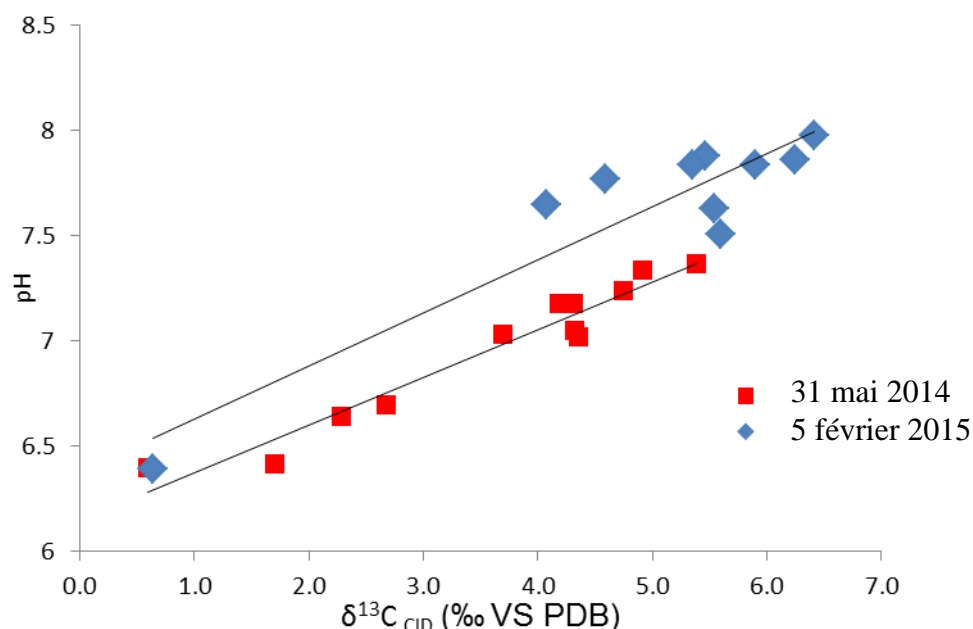


Figure III-34 Evolution du pH en fonction  $\delta^{13}\text{C}$  du CID le 5 février 2015 et le 31 mai 2014.

Bien que la relation entre le  $\delta^{13}\text{C}$  du CID soit linéaire avec peu de variations entre les saisons, il subsiste néanmoins une légère différence (Figure III-34). L'enrichissement en carbone 13 du CID est plus important en hiver qu'à la fin du printemps. Cette différence peut être expliquée par deux phénomènes : (i) la lame d'eau qui s'écoule est plus épaisse au printemps, ce qui ralentit le dégazage, et/ou (ii) la solubilité de la calcite augmente lorsque la température diminue. Les faibles températures d'hiver limiteraient donc la précipitation de calcite, elle-même limitant l'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  du CID lié au dégazage.

Pour finir, le fait qu'il y ait cette légère différence été/hiver peut aussi être expliqué par des processus biologiques. Les processus biologiques vont avoir tendance à consommer les isotopes légers, et de ce fait, l'enrichissement va en être d'autant plus rapide et la pente un peu plus importante. Ces variations de pente peuvent être aussi expliquées par une augmentation de la fraction de carbone utile à la précipitation de la calcite, mais qui là aussi peut être liée aux phénomènes biologiques.

### III.8.4.6 Les éléments traces

Les éléments traces sont comparés aux concentrations en calcium pour observer leur comportement lors de la précipitation de la calcite. Les concentrations en samarium (Sm) chutent alors que les concentrations en calcium restent élevées (Figure III-34 B). En effet, les oxydes de fer et de manganèse contrôlent la distribution des éléments traces et participent à la mobilité des molécules organiques (Friedrich and Catalano, 2012; Friedrich et al., 2011). Les oxydes de fer qui précipitent et la matière organique qui se forme sur les premiers mètres de la ligne d'écoulement de la source de l'Ours sont donc certainement à l'origine de cette diminution des concentrations en Sm en solution. Cependant, les autres éléments mineurs X (Mn, Sr, Ba, Be, Co) ne montrent pas cette évolution. Au contraire, ils semblent liés aux concentrations en calcium avec une relation linéaire du rapport X/Ca lorsque les concentrations en calcium diminuent (exemple du strontium, de béryllium et du baryum Figure III-35 A et Figure III-36). Il existe un fractionnement lors de la précipitation de la calcite, les éléments mineurs restant préférentiellement en solution.

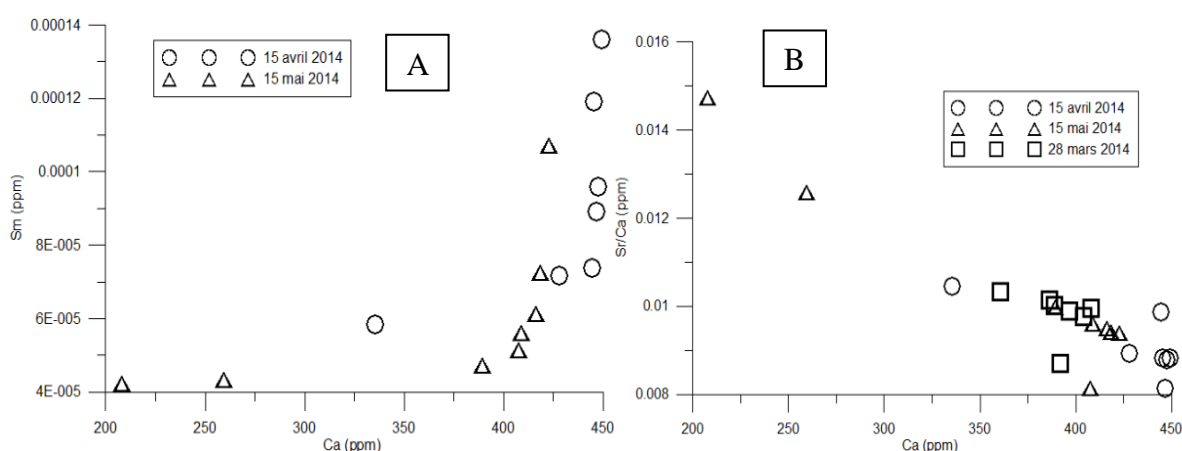


Figure III-35 A. Sm en fonction de Ca (ppm). B. Sr/Ca en fonction de Ca (ppm).

Ce fractionnement est lié à la diffusion des éléments en solution qui contrôle l'introduction plus ou moins rapide des éléments traces dans le réseau cristallin de la calcite. Cependant, ces éléments traces peuvent avoir des rayons ioniques différents, ce qui est le cas des lanthanides qui ont des coefficients de diffusion proches mais des rayons ioniques différents. Or, leur concentration en solution dépend également de ce rayon ionique (Figure III-37). Le taux de

substitution des éléments traces de la solution est donc également dépendant du rayon ionique.

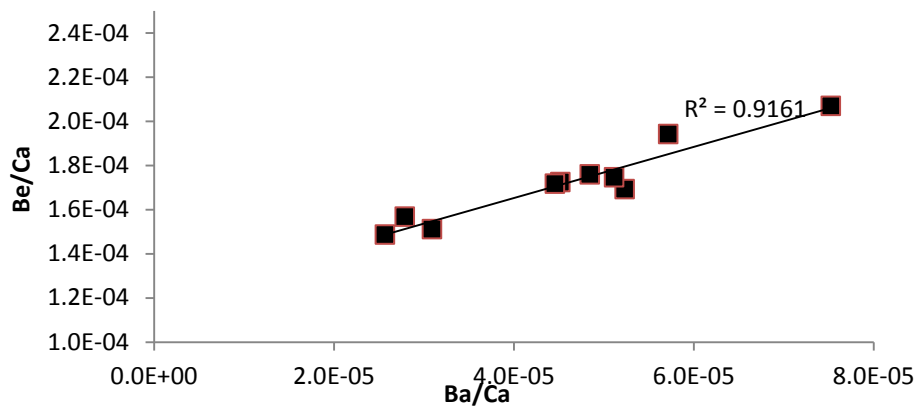


Figure III-36 Ratio Be/Ca en fonction de Ba/Ca.

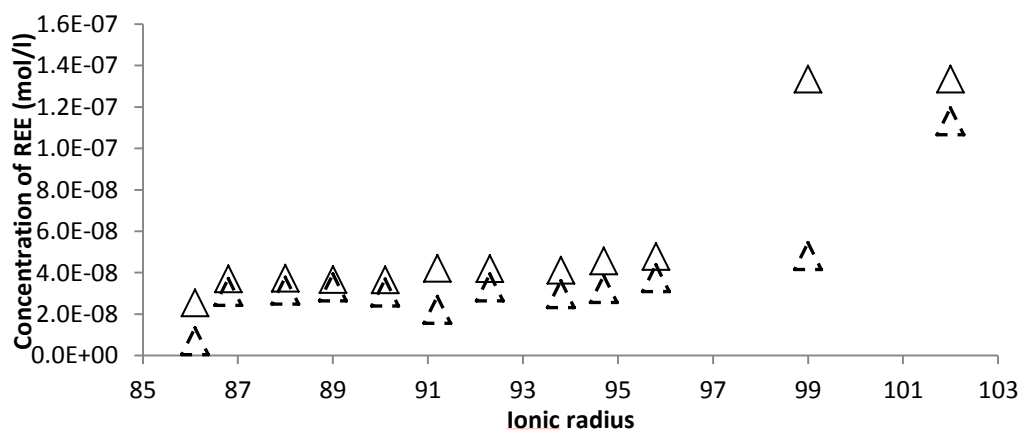


Figure III-37 Concentration en ETR en fonction du rayon ionique de chaque ETR.

Des coefficients de partition ont pu être calculés à l'aide des données sur le solide et sur le liquide. Il est apparu que la plupart de ces coefficients de partition était très élevés, supérieurs à ceux obtenus avec le calcium (qui est l'espèce majoritaire pour la calcite), à l'exception du Sr. Malgré le traitement des échantillons (Annexe 1), il y a donc un effet certain des espèces biologiques qui vont créer un enrichissement important en éléments traces. Il faut donc se servir des éléments traces non utilisés lors des processus biologiques.



### III.8.5 Evolution spatio-temporelle de la composition des précipités

#### III.8.5.1 Caractérisation des travertins

Compte-tenu de la composition isotopique ( $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$ ) des carbonates formant les travertins, ces derniers sont thermogènes, malgré la faible température de la source à l'émergence (Figure III-38). Les valeurs élevées de  $\delta^{13}\text{C}$  confirment l'origine magmatique du carbone. L'isotopie, permet ici de confirmer les conclusions déterminées à l'aide de la chimie et de la température de la source de l'Ours (malgré la faiblesse des températures). Les travertins issus de la source de l'Ours peuvent être un complément aux références bibliographiques des sources minérales pour lesquels des carbonates précipitent, et ceci même pour des faibles températures.

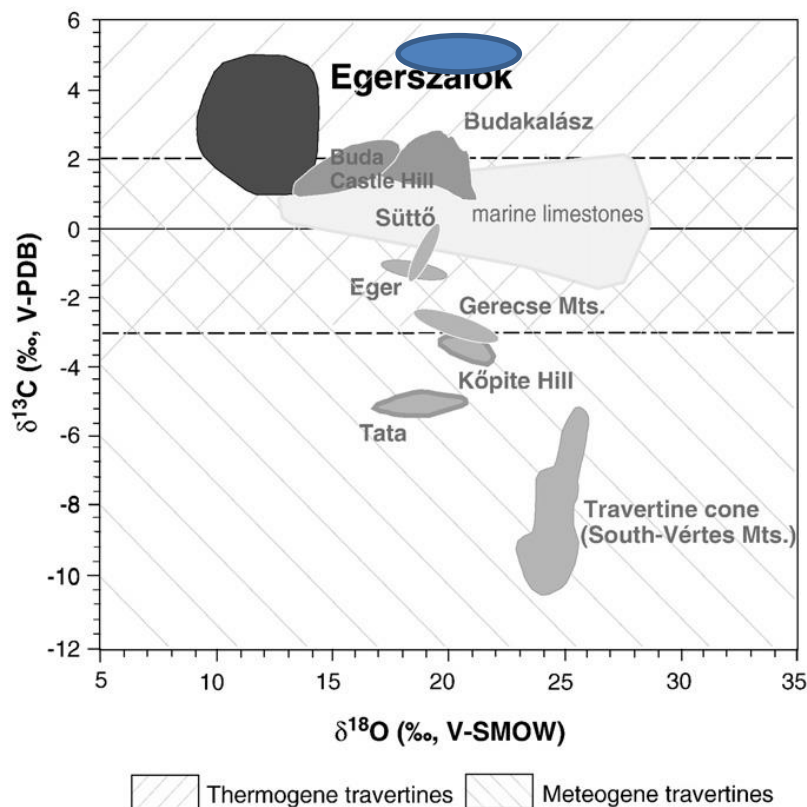


Figure III-38 Caractérisation des travertins (thermogènes ou météogènes) en fonction de leur composition en isotopes stables. Le point bleu correspond aux travertins issus de la source de l'Ours.

Il y a un léger décalage par rapport à la tendance générale en raison des conditions de précipitation différentes des travertins de la source de l'Ours. En effet, ceux-ci précipitent à

13°C en moyenne alors que les autres travertins présentés dans ce graphique précipitent entre 45°C et 60°C.

### III.8.5.2 Impact de l'aragonite sur les calculs

La calcite n'est pas la seule forme de carbonate qui précipite lors de la formation des travertins. L'aragonite peut également précipiter et la proportion calcite-aragonite dépend *a priori* des conditions hydroclimatiques (Jones and Renaut, 2010). Or, le facteur de fractionnement CID-aragonite pour  $^{18}\text{O}$  est supérieur de 0,6‰ vs PDB à 13,5°C à celui du CID-calcite (Tarutani et al., 1969). Le facteur de fractionnement CID-aragonite est également enrichi dans le cas du carbone 13.

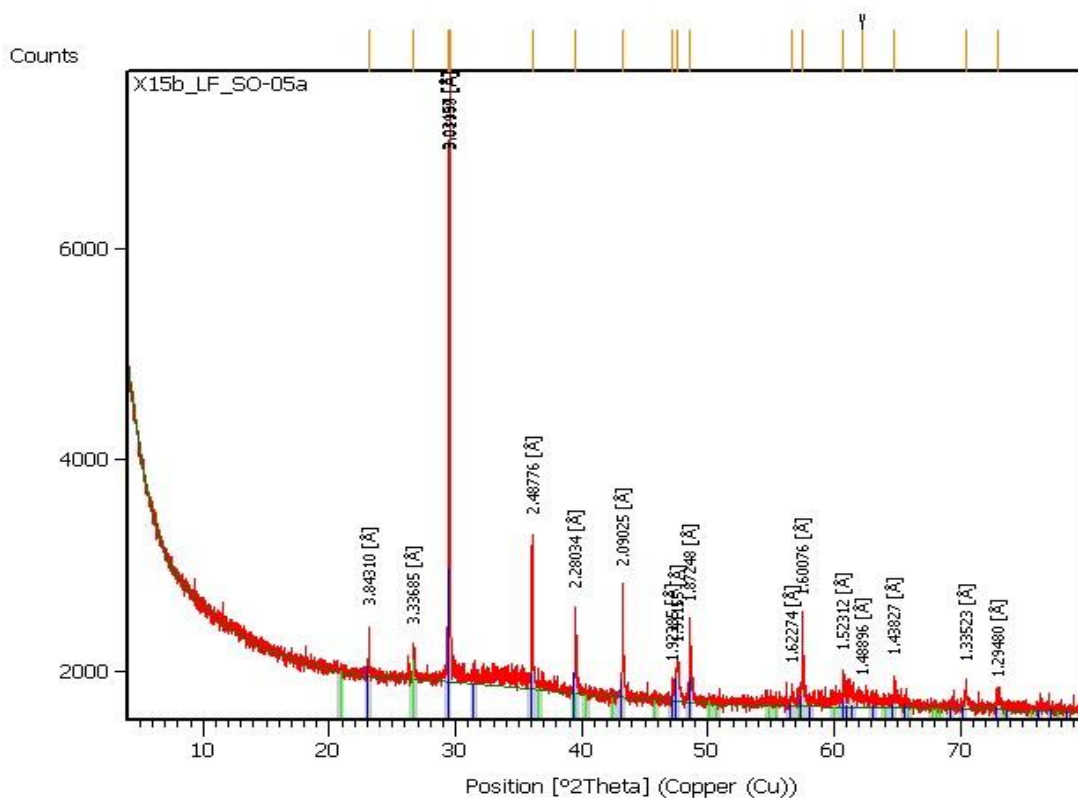


Figure III-39 Exemple de diffractogramme bruité avec contamination des oxydes de fer.

Une aragonite qui précipite dans les mêmes conditions que la calcite sera donc enrichie d'environ 0,6 / 0,7‰ vs PDB en  $^{18}\text{O}$  par rapport à la calcite (Kim et al., 2007). Il est alors important de connaître la proportion de chacun de ces minéraux dans nos échantillons pour les calculs de température basée sur les fractionnements isotopiques de l' $^{18}\text{O}$  lors de la précipitation de carbonates et pour les relier aux conditions hydro-climatiques. L'analyse aux

rayons X des échantillons de travertins permet de connaître précisément leur composition minéralogique et de quantifier les proportions entre calcite et aragonite.

Les échantillons les plus en amont sont majoritairement constitués de calcite alors que les premières observations à l'œil nu semblaient indiquer une dominance d'oxydes de fer et de matière organique (Figure III-39, Annexe 7) : cela confirme bien que la précipitation se produit au bout de 40 mètres. En effet, le pic de la calcite est bien visible alors que le signal aurait été « bruité » si les oxydes de fer et la matière organique dominaient, ceux-ci ne présentant pas de pics qui leur sont propre.

Comme présupposé, la plupart des échantillons analysés sont constitués d'un mélange de calcite et d'aragonite. Certains échantillons présentent un pic de Quartz. Ce pic correspond à une phase détritique déjà observée dans des travertins (Kele et al. (2008).

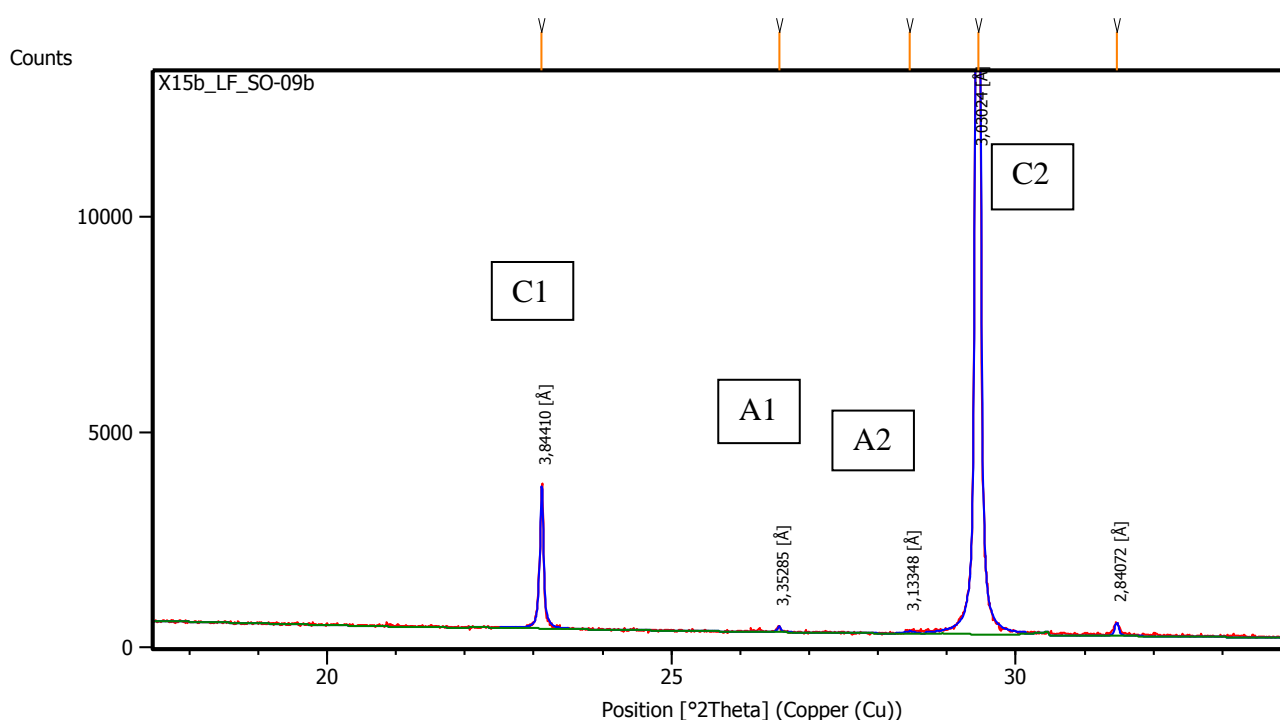


Figure III-40 Diffractogramme avec zoom sur les principaux pics de la calcite et de l'aragonite.

Pour pouvoir quantifier la part d'aragonite par rapport à celle de la calcite, cette fraction détritique est négligée et la phase minérale considérée uniquement constituée de calcite et d'aragonite. Les proportions sont retrouvées à partir des aires des pics représentatifs de chacun des deux minéraux : pics C1 ( $\approx 3,86 \text{ \AA}$ ) et C2 ( $\approx 3,035 \text{ \AA}$ ) pour la calcite et A1 ( $\approx$

3,398 Å) et A2 ( $\approx 3,273\text{\AA}$ ) pour l'aragonite. Cette méthode reste néanmoins semi-quantitative, quoique relativement précise. Les pics de l'aragonite sont largement moins importants que ceux de la calcite (Figure III-40). Un traitement supplémentaire sur ces pics avec le logiciel X'Pert HighScore (version 3.0<sup>e</sup>) et la base de données COD (Gražulis et al., 2009) a dû être réalisé pour quantifier leurs intensités et leurs surfaces. Les concentrations en aragonite ainsi calculées varient entre 0 et 12 %, avec une tendance à être plus abondante à l'aval de la ligne d'écoulement pour les valeurs de pH les plus élevées. Les concentrations en aragonite semblent indépendantes de la date de prélèvement des échantillons. Ces concentrations d'aragonite restent faibles et ne devraient donc pas induire de biais dans le calcul des températures.

### III.8.5.3 Composition isotopique

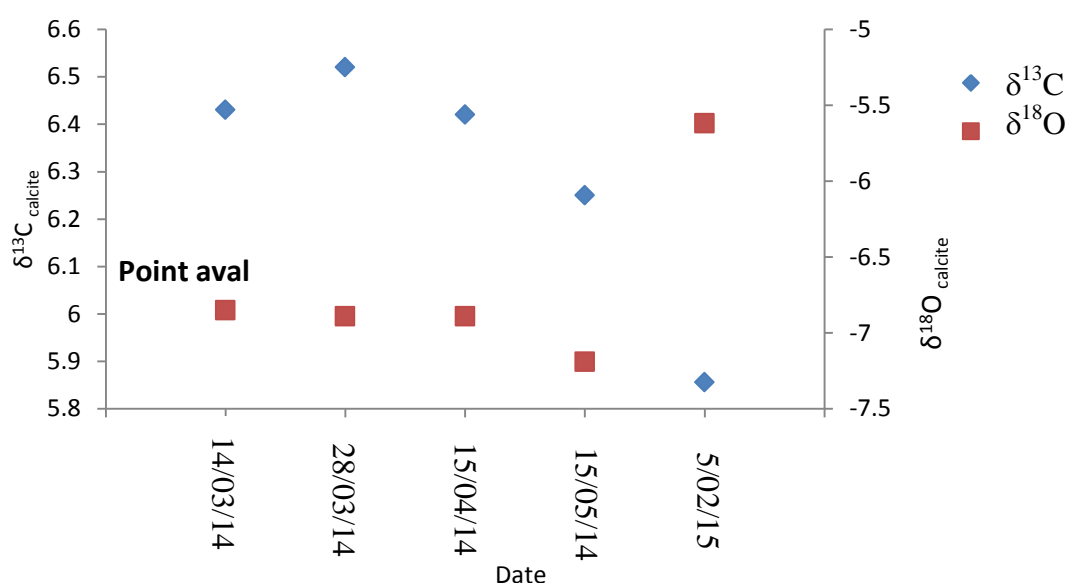
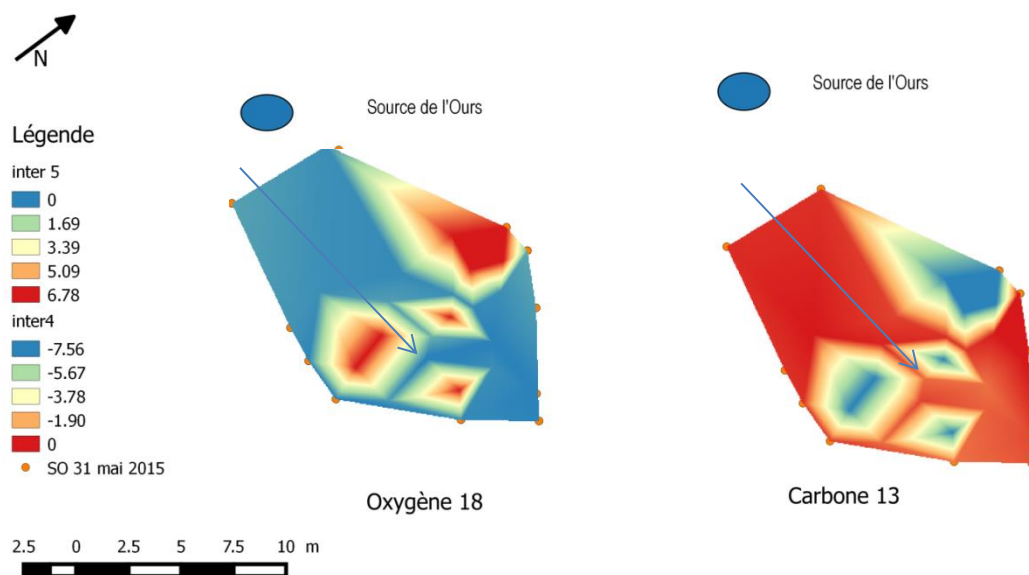


Figure III-41 de l'oxygène 18 et du carbone 13 en fonction des dates de prélèvement. Les points rouges correspondent à l'oxygène 18 et les points bleus au carbone 13

Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  des travertins évoluent différemment avec les saisons. En effet, le  $\delta^{18}\text{O}$  des travertins semble dépendre des conditions climatiques, contrairement au  $\delta^{13}\text{C}$ . Les travertins tendent à s'appauvrir en  $^{18}\text{O}$ , de -5,5‰ à -7,5‰ vs PDB, lorsque la température augmente (Figure III-41), alors que le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de la source ne varie pas dans le temps et très peu le long de l'écoulement. Cette évolution est liée à la thermodépendance du facteur de fractionnement isotopique de l' $^{18}\text{O}$  lors de la précipitation de carbonates. Ce facteur diminue

au fur et à mesure que la température augmente, ce qui, pour exemple, donne une calcite plus appauvrie le 15 mai, lorsque la température est plus importante. A contrario, le 5 février, la température est plus faible et la calcite est plus enrichie. Pour le  $\delta^{13}\text{C}$  des travertins il n'y a pas de tendance claire (Figure III-41), la température ne va donc pas être le processus de contrôle principal. Or, selon Deines et al. (1987), le facteur de fractionnement du  $^{13}\text{C}$  lors de la précipitation de carbonate suit une tendance inverse à l' $^{18}\text{O}$  : il augmente avec la température. Cependant, les teneurs en  $^{13}\text{C}$  du CID évoluent avec les saisons contrairement au  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau. L'évolution du  $\delta^{13}\text{C}$  du CID dans le temps, a un effet prédominant sur le  $\delta^{13}\text{C}$  des travertins comparé à l'impact lié à la thermodépendance du facteur de fractionnement isotopique du  $^{13}\text{C}$ . Osacar et al. (2013) observaient des tendances similaires sur des tufs espagnols.



**Figure III-42** Comparaison de la signature isotopique des travertins le 31 mai 2015. A gauche, le carbone 13, à droite l'oxygène 18.

Spatialement, le  $\delta^{13}\text{C}$  et le  $\delta^{18}\text{O}$  des travertins sont corrélés et montrent une tendance inverse forte au printemps (Figure III-41, mois de mai) alors que cette tendance s'exprime moins en hiver. Ceci signifie que lors de forte chaleur et pour le carbone 13, ce sont les mêmes processus qui vont contrôler la signature isotopique des travertins et que ce ne sont plus les

mêmes processus lorsque la température diminue. Le carbone 13 est probablement plus sensible aux effets de température en été (avec un facteur de fractionnement plus important) qu'en hiver.

#### III.8.5.4 Facteur de fractionnement

*Fractionnement  $\delta^{13}C_{CID} - \delta^{13}C_{calcite}$*

Lors de la précipitation des travertins de la source de l'Ours, les fractionnements isotopiques du  $^{13}C$  ont été déterminés à partir de la composition isotopique des travertins et de celle du CID des eaux. Les valeurs  $\epsilon_{calcite-CID}$  obtenues varient entre 0 et 2,2‰. Afin de savoir si ce fractionnement se fait à l'équilibre ou non, ces résultats ont été comparés aux facteurs de fractionnement du  $^{13}C$  entre le CID et la calcite déterminés par Mook et al. (1974), Deines et al. (1987) et Romanek et al. (1991). Il est important de remarquer que la détermination de ces facteurs de fractionnement est en fait exprimée sous la forme du facteur de fractionnement calcite- $HCO_3^-$ . Ce facteur a été calculé pour des pH auxquels  $HCO_3^-$  est majoritaire. La concentration de CID est donc presque égale à la concentration en ions bicarbonates.

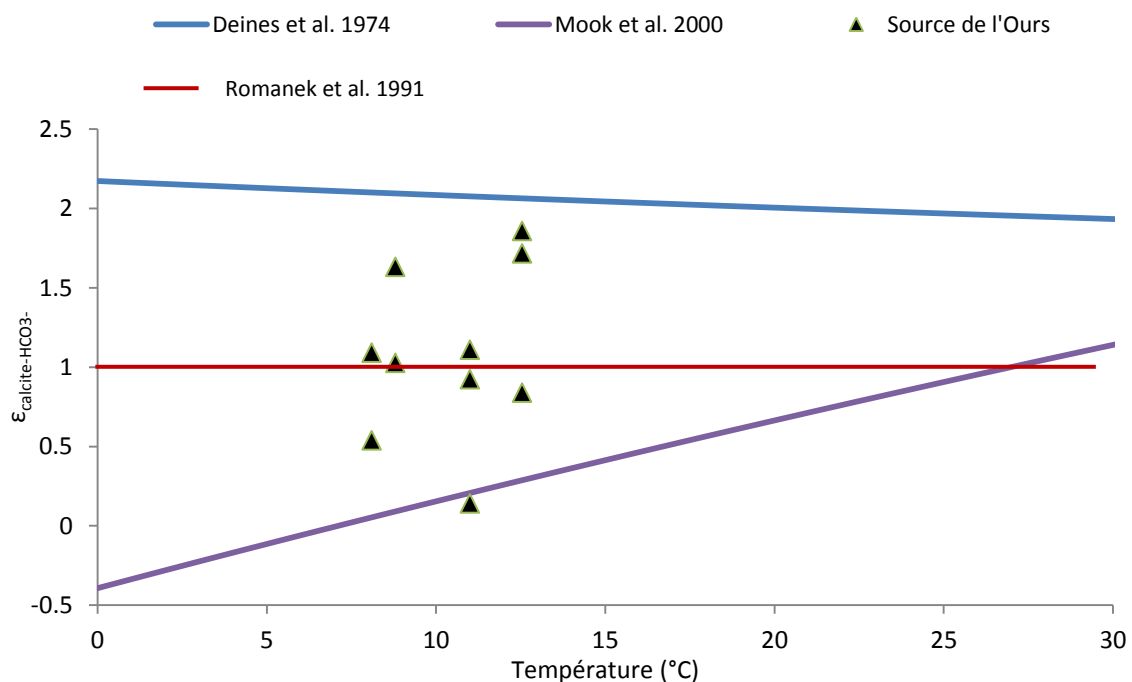


Figure III-43 Facteur d'enrichissement calcite-CID des points de l'écoulement principal en fonction de la température moyenne de l'air.

Si Romanek et al. (1991) n'observent pas de thermodépendance du facteur de fractionnement isotopique ( $\epsilon_{\text{calcite-CID}}=2\text{‰}$ ), Mook et al. (1974) et Deines et al. (1987) avaient, quant à eux, montré le contraire (Figure III-43) :  $\epsilon_{\text{calcite-CID}}$  est égal à 0.1 ‰ à 10°C et augmente de 1.5‰ pour une augmentation de la température de 30°C d'après Mook et al., (1974) alors que  $\epsilon_{\text{calcite-CID}}$  est égal à 2 ‰ à 10°C et diminue de 0.3‰ pour une augmentation de la température de 30°C d'après Deines (1987). Les facteurs d'enrichissement isotopique pour le  $^{13}\text{C}$  déterminés sur la source de l'Ours ne suivent aucune de ces trois tendances mais sont intermédiaires (Figure III-43). Il ne semble pas y avoir de corrélation avec la température mais la disparité des valeurs est toutefois importante. La gamme de température très faible peut expliquer cette absence de relation claire. De plus, cette disparité peut être liée à l'activité biologique qui impacte la composition isotopique du CID, les bactéries préférant utiliser le carbone 12 et se développant plus en été, mais également aux différences de pH.

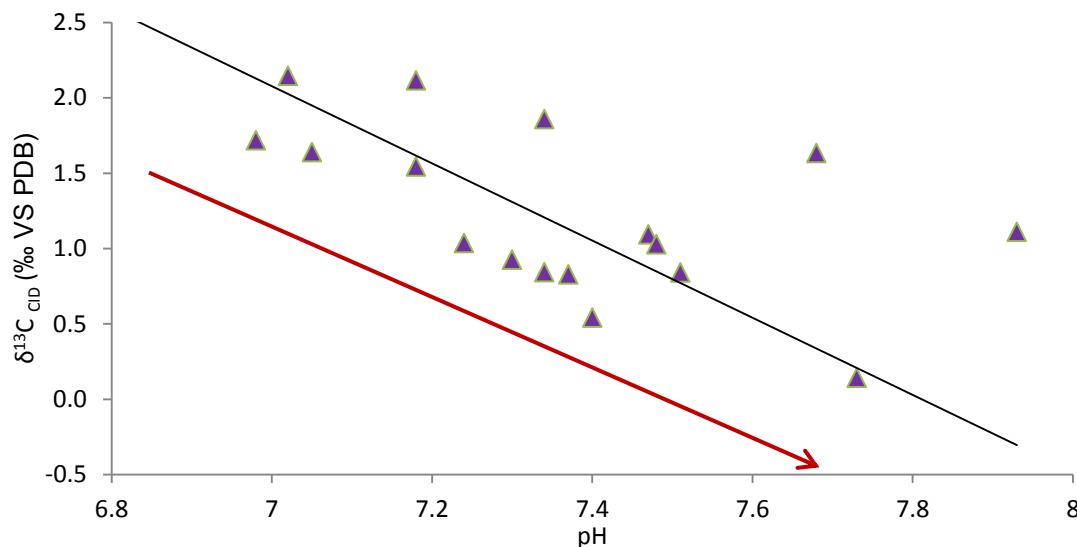


Figure III-44 Variation du  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcite en fonction du pH. Les points de la source correspondent à toutes les dates de prélèvement.

En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le  $\delta^{13}\text{C}$  du CID est dépendant du pH tout comme celui de la calcite (Figure III-44). La variabilité du pH pourrait donc être à l'origine de la variabilité du facteur de fractionnement isotopique du  $^{13}\text{C}$ ,  $\epsilon_{\text{calcite-CID}}$ . La gamme de variation du pH est aussi plus importante que celle de la température. En effet,  $\epsilon_{\text{calcite-CID}}$  est une moyenne pondérée des facteurs de fractionnement isotopique de chaque espèce

carbonatée en solution avec la calcite ( $\epsilon_{\text{HCO}_3\text{-calcite}} = 1$   $\epsilon_{\text{CO}_2\text{-calcite}} = 9$   $\epsilon_{\text{CO}_3^{2-}\text{-calcite}} = 6,9$ ). La proportion de ces espèces varie en solution en fonction du pH. Lorsque le pH augmente,  $\epsilon_{\text{calcite-CID}}$  augmente car  $\epsilon_{\text{calcite-CID}}$  sera principalement influencé par le facteur de fractionnement entre  $\text{HCO}_3^-$  et la calcite.  $\epsilon_{\text{calcite-CID}}$  est donc plus sensible aux variations de pH que de température.

Un facteur d'enrichissement isotopique théorique du  $^{13}\text{C}$   $\epsilon_{\text{CID-calcite/CO}_2}$  a été recalculé en tenant compte à la fois du  $\text{CO}_2$  qui dégazage et du carbonate qui se forme (Equation III-9). Le  $\text{CO}_3^{2-}$  a été négligé en raison de sa faible concentration.

Les différents facteurs de fractionnements isotopiques sont tirés de Romanek et al. (1992) et de Bottinga (1968). Les fractions de  $\text{CO}_2$   $f_{\text{CO}_2}$  et de calcite  $f_{\text{calc}}$  ont été déterminées à partir de l'évolution des concentrations en CID et  $\text{Ca}^{2+}$  des eaux de la source de l'Ours le long de la ligne d'écoulement. Les concentrations en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$  sont calculées à l'aide du pH et du CID mesurés.

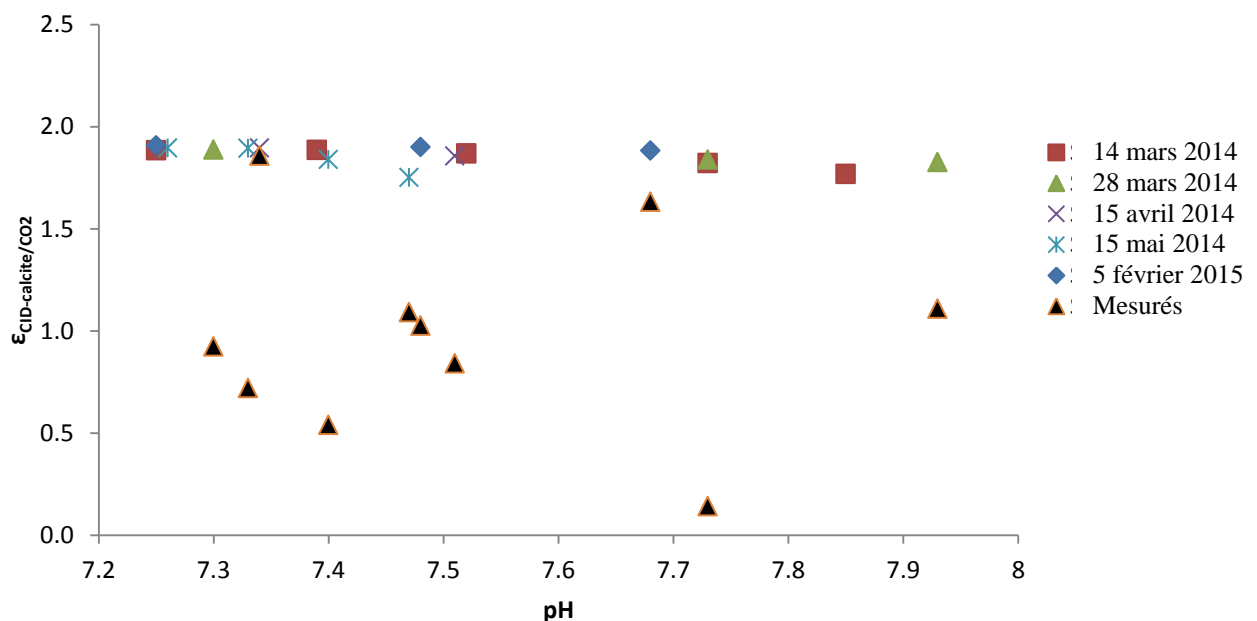


Figure III-45 Evolution du facteur d'enrichissement isotopique en fonction de la perte en carbone, les points noirs correspondent aux données mesurées et les autres points aux données calculées.

$\epsilon_{\text{CID-calcite/CO}_2}$  diminue au fur et à mesure que les concentrations en CID diminuent et que le pH augmente (Figure III-45). Le dégazage initial favorise l'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  du CID. La



diminution progressive de  $\varepsilon_{\text{CID-calcite/CO}_2}$  marque l'influence de plus en plus importante de la précipitation de la calcite, puisque l'évolution seule du pH associée au dégazage aurait tendance à augmenter  $\varepsilon_{\text{CID-calcite/CO}_2}$ .

Les  $\varepsilon_{\text{CID-calcite/CO}_2}$ , déterminés à partir des facteurs de fractionnement calculés avec les données mesurées de  $\delta^{13}\text{C}$  de CID et de la calcite (points noirs), suivent la tendance théorique avec cependant une légère sous-estimation qui peut être liée soit à l'activité biologique, soit au choix des facteurs de fractionnement à l'équilibre, soit encore à la représentativité de l'eau choisie pour l'échantillon solide. En effet, pour  $\text{HCO}_3^-$  qui est majoritaire, le facteur de fractionnement choisi est de 1 alors que si nous avons choisi celui établi par Mook et al. (2000), il aurait été de 0,3.

**Equation III-9**

$$\varepsilon = \left[ \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{_{\text{CID}}} \times \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2} + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{_{\text{CID}}} \times \varepsilon_{\text{HCO}_3-\text{CO}_2} \right] \times f_{\text{CO}_2} + \left[ \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{_{\text{CID}}} \times \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{calc}} + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{_{\text{CID}}} \times \varepsilon_{\text{HCO}_3-\text{calc}} \right] \times f_{\text{Calc}}$$

L'évolution du  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC au cours du dégazage et de la précipitation de calcite peut être décrite par une distillation de Rayleigh (Dreybrodt, 2008) suivant l'Equation III-10. Le facteur de fractionnement est ici modifié puisqu'il s'agit d'une combinaison entre le facteur de fractionnement entre le CID et le  $\text{CO}_2$ ,  $\varepsilon_{\text{CID-CO}_2}$  et entre le CID et la calcite,  $\varepsilon_{\text{CID-calcite}}$ , en prenant compte la contribution respective du dégazage et de la précipitation de calcite.

**Equation III-10**

$$\delta = \delta_0 \times f^{(\alpha-1)}$$

Pour caler une évolution théorique de Rayleigh sur les données, le facteur d'enrichissement associé au dégazage  $\varepsilon_{\text{CID-CO}_2}$  doit être égal à -6,3‰ sachant que le facteur associé à la précipitation  $\varepsilon_{\text{CID-calcite}}$  n'a que peu d'impact sur l'évolution en distillation de Rayleigh, à cause de la faible fraction de carbone s'insérant dans la calcite (Figure III-46). Le facteur  $\varepsilon_{\text{CID-CO}_2}$  est supérieur à la moyenne des  $\varepsilon_{\text{CID-CO}_2}$  théoriques calculés à partir de la distribution de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution qui est fonction du pH et égal à 5,6‰. A l'instar de ce que nous avons observé lors des expériences, le facteur de fractionnement est supérieur à celui à l'équilibre. Ce facteur théorique  $\varepsilon_{\text{CID-CO}_2}$  varie alors en fonction du pH. Cette variation semble

compensée par le fractionnement associé à la précipitation de la calcite. De même, le facteur  $\varepsilon_{\text{CID-calcite}}$  de calage pour la précipitation de la calcite ne correspond pas à la gamme de valeur théorique (elle-même dépendante du pH), ce qui explique que le facteur d'enrichissement global  $\varepsilon_{\text{CID-calcite/CO}_2}$  de calage est différent de celui établi par la théorie (Figure III-46). Ainsi, pour le  $^{13}\text{C}$ , l'équilibre isotopique entre le CID et la calcite ne semble pas exister.

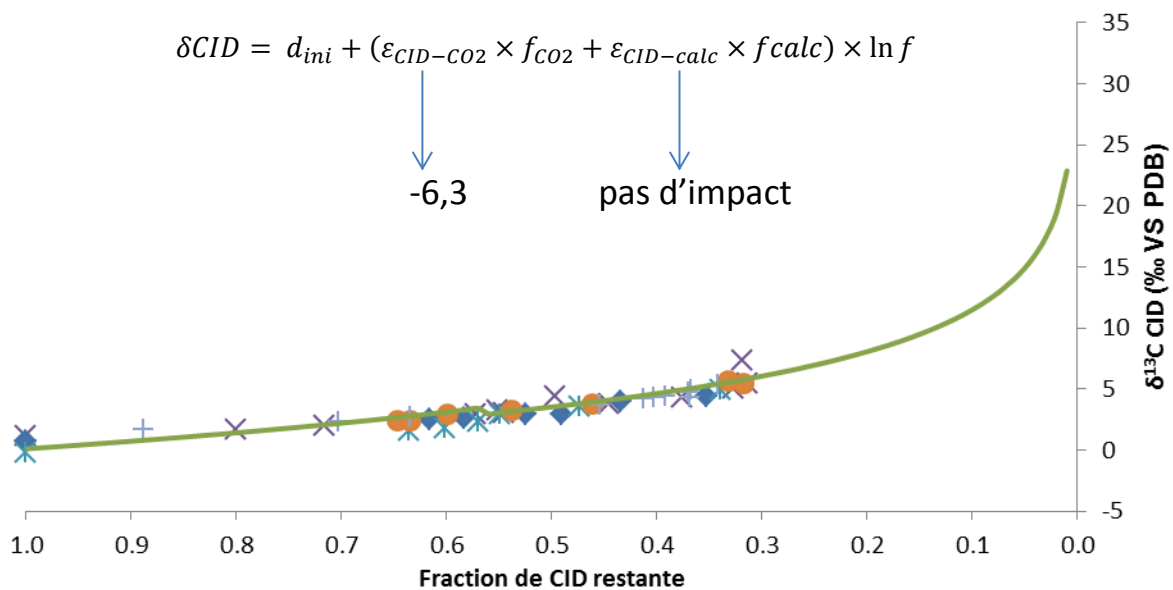


Figure III-46 Evolution des points de la source de l'Ours suivant une Distillation de Rayleigh du carbone 13 du CID.

#### Fractionnement $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$

Tout comme pour le carbone 13, les valeurs de fractionnement isotopique en  $^{18}\text{O}$  entre l'eau et la calcite obtenues à partir des valeurs mesurées de  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau et de la calcite sont comparées aux évolutions des droites d'équilibre ( $10^3 \ln \alpha_{\text{eau-calcite}}$  théoriques) en fonction des températures. Le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux de la source de l'Ours étant indépendants de la température de l'eau, une température moyenne de l'air sur la période de précipitation des travertins a été choisie pour comparer les facteurs déterminés à partir des données de terrain avec les droites d'équilibre (Figure III-47).

Les droites comparées ont été définies aussi bien expérimentalement O'Neil et al. (1969a) Friedman and O'Neil (1977), qu'in-situ : Coplen (2007) ; Tremaine et al. (2011) Demeny et al. (2010).

L'équation de O'Neil et al. (1969a), ensuite modifiée par Friedman and O'Neil (1977), est basée sur l'extrapolation d'une droite d'équilibre définie à haute température (250°C-700°C) pour des basses températures avec un point à 0°C et un point à 25°C. L'équation de Friedman et O'Neil (1977) a, quant à elle, été modifiée par Kim et al. (2007) sur la base d'expériences basses températures (10-40°C). Les droites d'équilibre définies par Coplen (2007) et Tremaine et al. (1977) sont issues de données acquises sur des spéléothèmes alors que celle de Demeny et al. (2010) est issue de données acquises sur des travertins. Beck et al. (2005b) (Droite orange) s'intéressent non pas au fractionnement isotopique en  $^{18}\text{O}$  entre la molécule d'eau et la calcite mais entre  $\text{HCO}_3^-$  et l'eau.

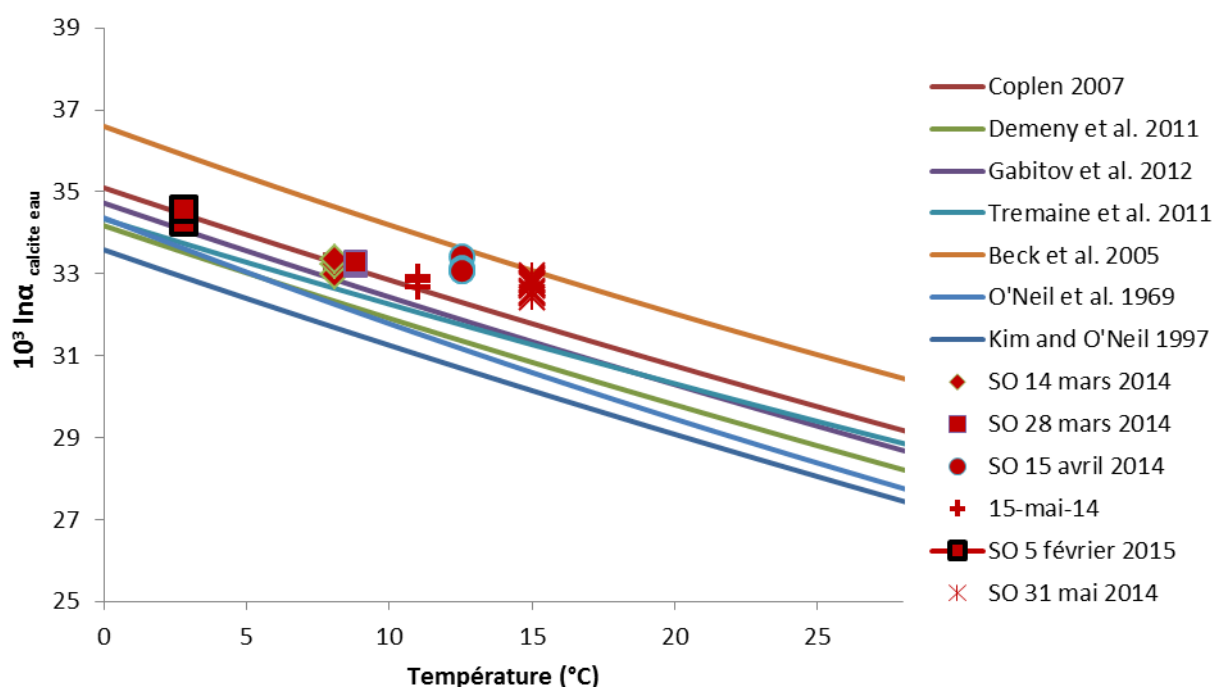


Figure III-47 1000  $\ln \alpha$  en fonction de la température avec les droites d'équilibre et les points de la source de l'Ours.

Toutes ces droites sont assez proches, c'est-à-dire que l'écart de température calculé sera peu important. La majorité des carbonates naturels se forment à des pH équivalents (pH des eaux naturelles), et comme ce pH contrôle le fractionnement isotopique lors de la formation de la calcite (en raison de la spéciation du carbone dissous qui est fonction du pH), il pourrait expliquer ces similitudes. Cependant, plusieurs théories s'affrontent pour déterminer laquelle de ces équations correspond vraiment à la droite d'équilibre. Selon Watkins et al. (2013), Gabitov et al. (2012) et Sun et al. (2014a), la droite établie par Coplen en 2007 correspond à

la droite d'équilibre, car, sur son site d'étude, les carbonates précipitent suffisamment lentement ( $0,1-0,8 \mu\text{m.an}^{-1}$ ). Kele et al. (2011 et 2008) jugent que la droite définie par O'Neil et al. en 1969 est la droite d'équilibre car ils considèrent que les points des travertins situés sur la droite de Coplen précipitent trop rapidement pour que la valeur du facteur de fractionnement soit à l'équilibre.

Les calculs de facteur de fractionnement ont été effectués avec une valeur moyenne de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  de  $-9,5\text{‰}$  vs SMOW et non pas avec les valeurs directement mesurées. Ces calculs donnent des résultats similaires dans les deux cas (cas de la moyenne des valeurs et cas des valeurs mesurées), dus à la faible variabilité de la signature de l'eau.

De plus, nous avons calculé la différence de température que cela donnerait si les calculs étaient effectués avec les deux valeurs les plus extrêmes d'oxygène 18 mesurées –c'est-à-dire  $-9,2$  et  $-9,6\text{‰}$ – et nous obtenons une différence de température calculée comprise entre  $2$  et  $3^\circ\text{C}$  pour toutes les droites d'équilibre. Pour des reconstitutions paléoenvironnementales, si la température était calculée avec l'équation définie par Coplen (2007), la différence de  $2/3^\circ\text{C}$  ne serait pas un obstacle à l'interprétation sachant que la précision obtenue ne peut être que pluri annuelle

L'évolution du facteur de fractionnement  $\varepsilon_{\text{eau-calcite}}$  en fonction de la température moyenne mesurée de l'air de la source de l'Ours est similaire à celle établie par Coplen (2007), à l'exception des échantillons de travertins prélevés en avril et mai 2014. Les taux de précipitation déterminés lors de cette étude correspondent à des taux de précipitation pour lesquels le fractionnement isotopique va être cinétique (Watkins et al., 2013) et qui sont donc beaucoup plus important que ceux des spéléothèmes étudiés par Coplen (2007). Les points qui sont situés sur cette droite le sont donc malgré une précipitation cinétique.

Pour les points du 15 avril, le facteur d'enrichissement est plus important que ce qu'il devrait être, nous avons donc analysés une partie de cet échantillon qui a précipité lors de températures faibles. Le fait d'avoir une moyenne d'échantillon entraîne une divergence de  $5^\circ\text{C}$ .

Pour les échantillons du 31 mai, le taux de précipitation a été mesuré sur une durée de 15 jours, donc un faible temps de précipitation. La précipitation a été rapide sur ce laps de temps, ne permettant pas une précipitation à l'équilibre isotopique, c'est-à-dire que l' $^{18}\text{O}$  n'est pas préférentiellement incorporé à la calcite par rapport à l' $^{16}\text{O}$ . Le facteur  $\varepsilon_{\text{eau-calcite}}$  devrait donc

être plus faible que la valeur d'équilibre et la différence de composition isotopique entre l'eau et la calcite sera donc moins importante. Or ici, c'est l'effet inverse qui s'observe : le fractionnement isotopique est plus important. Cette tendance, déjà observée par Yan et al. (2012), n'a jamais été interprétée ni explicitée. Ceci montre que, malgré des conditions de précipitation différentes, les mêmes phénomènes d'enrichissement peuvent se produire.

Il faut aussi noter que les échantillons du 31 mai 2014 ne correspondent pas aux échantillons de la ligne d'écoulement principal, d'où une tendance différente. Ce qui indique qu'il est important de comparer les mêmes points entre eux pour parler d'un effet du taux de précipitation car, comme nous l'avons vu plus haut, le taux de précipitation va dépendre de nombreux paramètres (hauteur d'eau, température, chimie, pH etc.) et chacun de ces paramètres va être très différents en fonction de la localisation le long de l'écoulement à une date donnée.

#### *Précipitation cinétique ou à l'équilibre ?*

Pour les températures inférieures à 10°C, il est donc possible d'utiliser la droite de Coplen (2007) pour calculer les températures au moment de la précipitation, à partir de  $\epsilon_{\text{eau-calcite}}$  déterminé avec les données de terrains ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ ) (Figure III-47), et ce malgré une vitesse de précipitation importante. Au vu de ces vitesses de précipitation importantes (exponentielle avec la température), l'équilibre entre la molécule d'eau et les espèces de CID ne peut avoir lieu, de même que l'équilibre entre les espèces de carbone et la calcite. Cependant, pour des températures plus importantes, l'équation de Coplen n'est plus utilisable, en liaison avec la cinétique de précipitation des travertins. En effet, le fractionnement isotopique pour  $^{18}\text{O}$  entre l'eau et la calcite est corrélé au taux de précipitation (Figure III-48).

Cette corrélation entre le fractionnement et le taux de précipitation est en lien avec la température dont dépendra le taux de précipitation. Cette faible tendance, plus faible que celle observée par Dietzel (2009) et Sun et al. (2014a), est sans doute due au fait que pour le 15 avril et le 15 mai, ce sont des travertins qui ont précipités respectivement sur un mois et deux mois. De plus, dans les eaux de la source de l'Ours,  $\delta^{18}\text{O}$  varie très peu. L'effet saisonnier est donc peu visible et le facteur de fractionnement varie peu. L'effet cinétique est donc tamponné.

Le facteur d'enrichissement diminue quand le taux de précipitation augmente -pour les points de prélèvement les plus en aval- (Dietzel et al., 2009; Sun et al., 2014b; Tang et al., 2008;

Watkins et al., 2013) comme nous l'avons aussi observé lors des expérimentations (Chapitre 2). Cette corrélation entre le facteur de fractionnement et le taux de précipitation est en lien avec la température au moment de la précipitation (Cf. Figure III-48, données Dietzel et al., 2009). De plus, cette faible tendance –plus faible que celles décrites par Dietzel et al. (2009) et Sun et al. (2014b)- peut être due au fait que le 15 avril et le 15 mai, les travertins ont précipités respectivement pendant un mois et deux mois. Enfin la teneur en oxygène 18 de l'eau ne varie pas : l'effet saisonnier est peu visible, ce qui induit une faible pente et donc une faible variation du facteur de fractionnement.

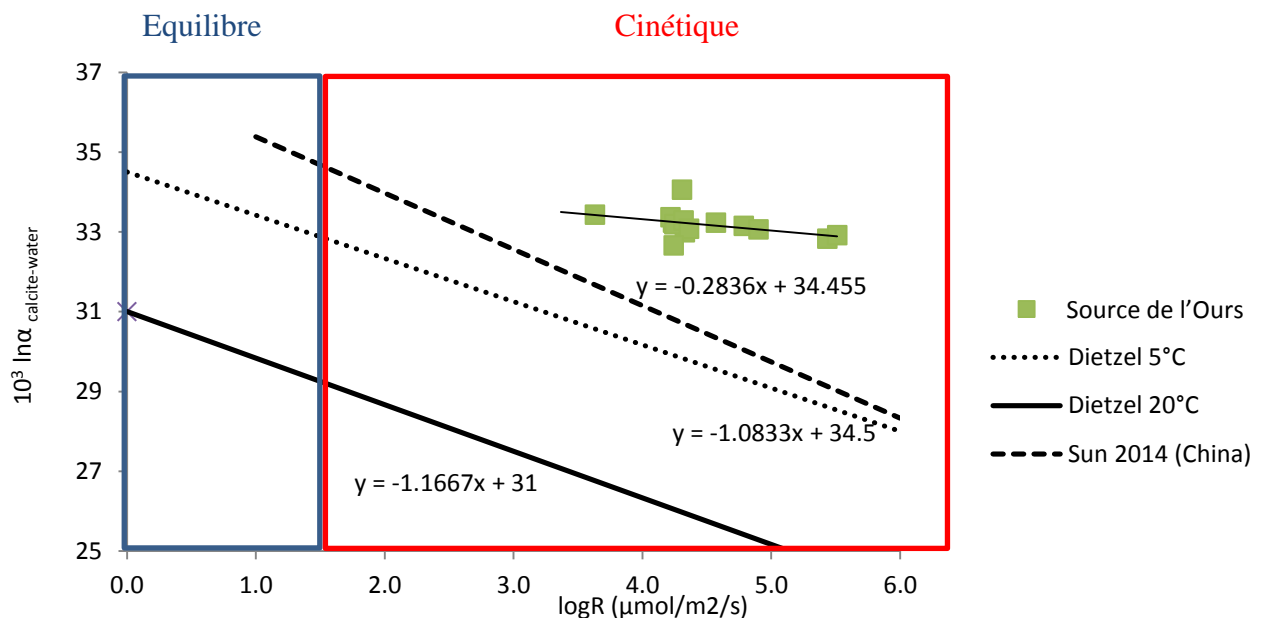


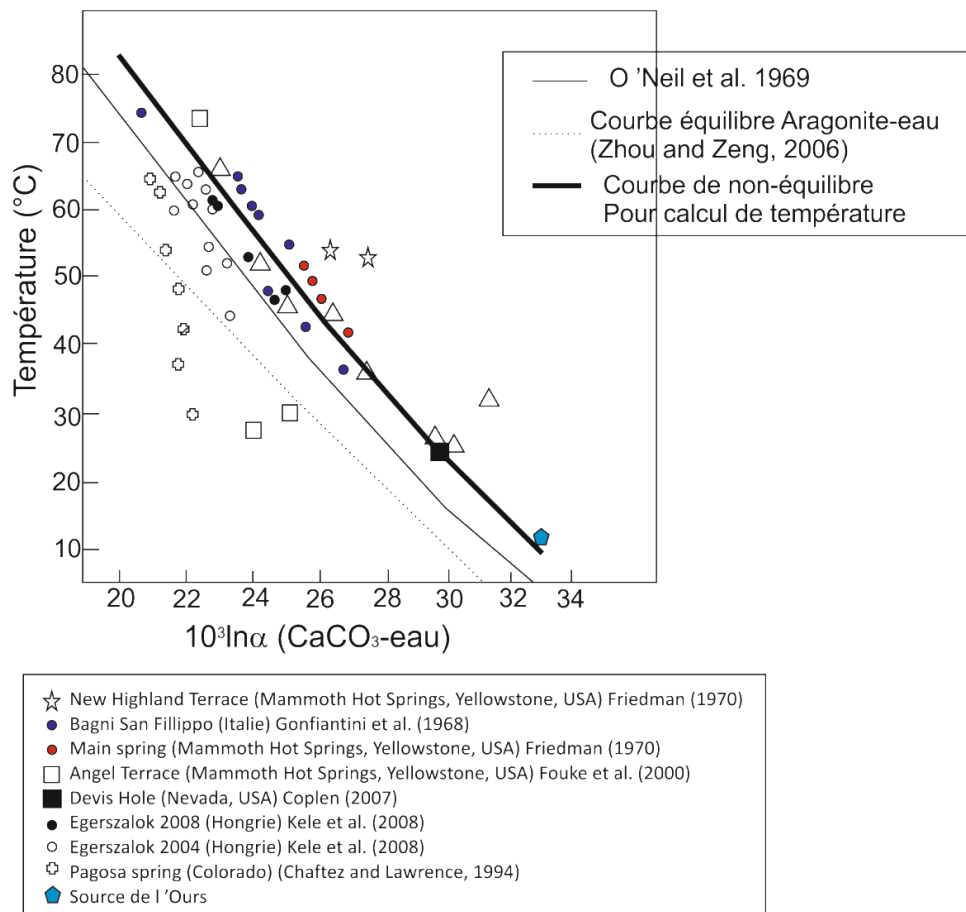
Figure III-48 Evolution du fractionnement isotopique en fonction du taux de précipitation. La courbe noire, correspond à la courbe définie par Dietzel et coauteurs (2009 à 20°C), la courbe en point correspond à la courbe définie par Dietzel et coauteurs (2009) à 0°C et la courbe pointillée à celle définie par Yan et al. (2014). Les points verts sont les points de la source de l'Ours.

Le 31 mai, le facteur de fractionnement a tendance à augmenter avec le taux de précipitation qui est plus important à cette date. L'explication de cette déviation sera donnée dans le chapitre 4.

Si nous comparons les données de la source de l'Ours aux données obtenues sur les travertins à travers le monde, nous voyons que nombres de ces points sont situés sur une droite qui a été définie par Kele et al. en 2008 comme étant la droite de «no-équilibre isotopique» (Figure III-49). Sur cette droite est situé le point de mesure déterminé par Coplen (2007). Les pH de

ces sources sont assez similaires et elles sont toutes riches en  $\text{CO}_2$ , ce qui pourrait expliquer cette relation. En revanche, il n'en reste pas moins que certains points sont très éloignés de la droite et les explications à cet éloignement sont multiples. Toutefois, il faut remarquer une certaine uniformité des signatures isotopiques des carbonates dans le monde.

La source de l'Ours pourrait représenter une référence supplémentaire pour compléter la courbe de Kele (2008) dont l'approche fonctionne donc bien pour les faibles températures, ce qui est le cas de la source de l'Ours, contrairement aux autres sources étudiées qui émergent à des températures beaucoup plus élevées.



**Figure III-49** Graphique tiré de Kele et al. (2008) représentant les points de différents travertins qui précipitent à travers le monde ainsi que les droites d'équilibre et de non-équilibre (définie par Kele et al. en 2008).

### III.9 Conclusion

Les eaux de la source de l'Ours étant très anciennes, leur chimie est contrôlée par des circulations lentes. La signature en isotopes stables de l'eau à l'émergence est constante au cours du temps pour la durée de l'étude (2 ans), et peut donc également être considérée comme telle pour ces vingt dernières années, ce qui permet les calculs et modélisations pour les reconstitutions paléoenvironnementales.

L'évolution des équilibres calco-carbonique est indépendante des conditions de températures et/ou de vitesse de dégazage puisqu'il existe une seule et même relation entre le CID et le pH, quelle que soit la date de prélèvement. En revanche, le taux de précipitation des carbonates dépend de ces conditions puisqu'il évolue à la fois en fonction des conditions hydrodynamiques (épaisseur de la lame d'eau) et de la température : il est plus important au printemps qu'en hiver. En effet, en hiver, le gel annihile la précipitation : le taux de précipitation est donc dépendant de la température. En été, au contraire, ce sont principalement les conditions hydrodynamiques qui contrôlent la précipitation. Selon Zaihua et al. (1995), le taux de précipitation est plus important lorsque le débit est plus important car l'eau est renouvelée plus rapidement. C'est donc en été que les débits devraient être les plus importants. L'évolution de la composition chimique de l'eau sera en parallèle plus poussée en hiver (car l'eau circule moins vite et/ou gèle) qu'en été, période pendant laquelle l'eau circule plus vite car les débits sont plus importants : le pH des eaux sera dès lors plus faible en été qu'en hiver.

La température de l'eau a peu d'impact sur le  $\delta^{18}\text{O}$ , où seul un début d'équilibration isotopique entre l'eau et les espèces carbonatées dissoutes peut s'observer. En revanche, la température n'influence pas le  $\delta^{13}\text{C}$  du CID qui est essentiellement contrôlé par le pH selon une relation linéaire. Les pentes obtenues pour chaque date de prélèvement sont légèrement différentes, sans doute en relation avec le temps mis entre l'échantillonnage et l'analyse de cet isotope et/ou des effets biologiques.

Le  $\delta^{13}\text{C}$  des travertins semble lui aussi peu dépendant de la température. En revanche, le  $\delta^{18}\text{O}$  de travertins montre clairement une thermodépendance qui peut s'expliquer par un facteur de fractionnement eau-calcite en  $^{18}\text{O}$ , plus sensible à la température que celui du  $^{13}\text{C}$ . Les travertins issus de la source de l'Ours étant composés principalement de calcite et peu d'aragonite, le facteur de fractionnement eau-aragonite sera négligeable.



Les facteurs d'enrichissement du  $^{13}\text{C}$ ,  $\epsilon_{\text{CID-calcite}}$  et  $\epsilon_{\text{CID-CO}_2}$ , dépendent des concentrations de chaque espèce de carbone inorganique dissous et donc du pH des eaux de la source de l'Ours. Cependant, le facteur  $\epsilon_{\text{CID-calcite}}$  du  $^{13}\text{C}$  ne correspond pas à la valeur théorique définie à l'équilibre. La précipitation de carbonate ne doit donc pas être à l'équilibre isotopique pour le  $^{13}\text{C}$ . L'influence de l'activité biologique, qui varie dans le temps, pourrait en être une des causes.

La thermodépendance de  $\delta^{18}\text{O}$  des travertins, permet d'utiliser le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau et de la calcite pour faire des reconstitutions paléoenvironnementales en utilisant la droite d'équilibre  $\epsilon_{\text{eau-calcite}}$  définie par Cohen (2007). Cependant, compte-tenu du taux de précipitation élevé des travertins de la source de l'Ours, cette reconstitution est limitée à des températures inférieures à 10°C. Au-delà de 10°C, il y a une déviation de la droite d'équilibre. Il y a soit une sous-estimation du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau, soit une surestimation du  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite. De plus, le facteur d'enrichissement isotopique se corrèle au taux de précipitation. Dans le chapitre suivant, un modèle prenant en compte les variations hydrodynamiques et l'impact des variations de la chimie de l'eau sera développé, permettant de déterminer l'importance relative de chaque paramètre qui contrôle la précipitation des travertins.

## **IV. Chapitre 4 :**

---

**Synthèse sur les mécanismes de précipitation et  
d'enregistrement de la signature isotopique.  
Application aux travertins fossiles**

## IV.1 Mécanismes de précipitation des travertins

### IV.1.1 Rappel des questions en suspend

Comme nous l'avons montré en chapitre 2 et 3, les fractionnements isotopiques entre l'eau et la calcite obtenus à partir des données de la source de l'Ours sont différents de ceux obtenus lors des expérimentations en laboratoire. En effet, bien que le taux de précipitation des travertins de la source de l'Ours soit important, les facteurs de fractionnement de l'oxygène 18 entre l'eau et la calcite sont proches de ceux à l'équilibre -communément admis- définis par Coplen en 2007 lorsque la température est inférieure à 10°C. Au-delà, l'équilibre isotopique n'est pas atteint.

Les facteurs de fractionnement obtenus pour l'oxygène-18 lors des expérimentations avec une cinétique importante (fort dégazage), avec ou sans dégazage, sont largement inférieurs à ceux définis par Coplen en 2007. Pour le carbone 13, les facteurs de fractionnement entre le CID et la calcite sont également différents entre expérimentations et données *in-situ*, ce qui semble être expliqué par des pH différents. Toutefois, des questions restent posées quant à la compréhension des mécanismes de précipitation des travertins et par conséquent, sur l'incorporation des isotopes stables en lien avec les conditions climatiques. En effet, il faut particulièrement insister sur les rôles du pH et de l'indice de saturation de l'eau vis-à-vis des carbonates ainsi que l'impact de la force ionique sur les mécanismes de précipitation (précédemment étudiée par (Wolthers et al., 2012; Zuddas and Mucci, 1998) sur le fractionnement isotopique.

Dans ce chapitre, une modélisation de l'évolution de la précipitation des travertins issus de la source de l'Ours et l'implication en termes d'enregistrement de la signature chimique et isotopique sont proposées. Bien que les processus de précipitation et d'incorporation des isotopes soient complexes, des modèles « simplifiés » ont été établis pour décrire le plus précisément possible ces mécanismes sur la source de l'Ours. Les résultats de fractionnement isotopique de l'oxygène 18 et du carbone 13 seront comparés aux valeurs obtenues à partir des données expérimentales et des données *in-situ*. Ces comparaisons permettront alors d'interpréter les différences observées et de proposer une méthode de transposition des données obtenues expérimentalement aux données *in-situ*. Enfin, nous reviendrons sur les enregistrements des séquences sédimentaires afin d'identifier la (ou les) possibilité(s) de mieux contraindre les calculs de température et les conditions au moment de la précipitation, à partir des données acquises sur les trois années de l'étude.

### IV.1.2 Calcul des taux de précipitation

En 2007, Coplen justifie que les carbonates qu'il étudie précipitent à l'équilibre et donc que le fractionnement isotopique a aussi atteint l'équilibre, par le fait que :

- 1) Il y a moins de 0,2‰ de variation sur la veine de calcite durant les 10 000 dernières années ;
- 2) Il y a moins de 0,1‰ de variation sur l'ensemble de la grotte pour la période récente ;
- 3) Les datations révèlent que le taux de précipitation est équivalent à 0,1-0,8  $\mu\text{m}.\text{an}^{-1}$ .

Dans son étude, Coplen fait donc directement le lien entre fractionnement isotopique et taux de précipitation. Il est ainsi particulièrement important d'étudier ce taux de précipitation en détail.

#### IV.1.2.1 Théorie sur les modèles : rappel des équations utilisées

La plupart des investigations sur la cinétique de précipitation des travertins ont pour objectif de quantifier le taux de précipitation de la calcite à partir de la composition chimique de la solution. L'équation la plus communément admise est celle décrite par Plummer en 1978 (cf. Chapitre 2 paragraphe II.1) qui s'applique pour des eaux dont la composition chimique est suffisamment éloignée de celle d'une eau à saturation vis-à-vis de la calcite. D'après Dreybrodt et al. (1997), cette équation (Equation II-2) peut s'appliquer à la fois pour un écoulement laminaire et un écoulement turbulent : il est donc possible de l'utiliser pour la source de l'Ours, ce qui sera fait dans un premier temps (cf. partie IV.1.3).

De nombreux auteurs ont réussi à modéliser avec succès leurs données, via l'équation II-2, que ce soit dans des études (i) sur la précipitation de calcite dans de fines couches d'eau (0,01 cm) sur des échantillons de marbre (Buhmann et Dreybrodt, 1985a), (ii) sur des calculs de taux de la croissance des stalagmites (Baker et Smart, 1995 ; Baker et al., 1996), ou encore (iii) sur des calculs de taux de dissolution en milieux turbulents (Dreybrodt et al., 1996).

Cependant, des modèles autres que celui de Plummer (1978) permettent également de calculer les taux de précipitation (Zuddas and Mucci, 1994; Zhang and Dawe, 1998, Hansen, 2013; Zaihua, 1995). Ces approches, basées sur une description macroscopique d'échange ionique entre l'eau et la solution, relient le taux de précipitation de calcite à l'indice de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite (Equation IV-1).

Cette équation, utilisée pour la description macroscopique des taux de précipitations est celle Nancollas and Reddy (1971)<sup>5</sup>. Elle a été légèrement modifiée par Dreybrodt et al. en 1997 puis par Romanov en 2008, avec un facteur supplémentaire « d », paramètre de calage du modèle en lien avec la hauteur d'eau et une constante de réaction dépendante de la température ( $\alpha$ , en  $s^{-1}$ , Equation IV-2).

**Equation IV-1**

$$R = \alpha \times d \times (\Omega - 1)^n$$

Les autres paramètres de l'équation correspondent au taux de précipitation ( $R$ ,  $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ), à l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite ( $\Omega$  exprimée en log), et à une constante qui correspond au degré de la réaction ( $n$ ,  $n=1$ ). Lors des modélisations, ce paramètre ( $n$ ) a été modifié et il n'impacte que très peu le taux de précipitation.

**Equation IV-2**

$$\alpha = (0.52 + 0.04T_c + 0.004T_c^2) \times 10^{-5}$$

L'équation de Dreybrodt (1992 ; Equation IV-3) est utilisée pour une description microscopique du taux de précipitation. Pour exprimer l'évolution de l'état de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite, il utilise la différence concentration en calcium mesurées dans l'eau et celles pour une eau à l'équilibre avec la calcite ( $Ca_t - Ca_{eq}$ ). Deux facteurs supplémentaires sont introduits :  $D_m$  le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans l'eau pour prendre en compte le dégazage vers l'atmosphère ( $D_m = 1.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ; cf. chapitre 2) et un paramètre  $\varepsilon$ , représentatif de la couche limite de diffusion (Equation VI-3).

**Equation IV-3**

$$R = Dm \times (Ca_{eq} - Ca_t)/\varepsilon$$

Le dégazage de  $\text{CO}_2$  est considéré comme un facteur limitant dans cette équation qui ne peut dès lors être utilisée que pour des précipitations de calcite contrôlées par la diffusion. La couche limite de diffusion dépend de la vitesse de l'eau et de la largeur de la section d'écoulement (Equation IV-4). Elle dépend donc du débit de la source et augmente lorsque le débit diminue.

---

<sup>5</sup> NR

## Equation IV-4

$$\varepsilon = 43.5(qL/v)^{-0.8}(D_m/v)^{-0.33}$$

Le facteur  $\varepsilon$  augmente également avec la diminution du débit. Comme le taux de précipitation augmente lorsque  $\varepsilon$  diminue, il augmente lorsque le débit augmente. Zahuia (1995) avait déjà observé cette corrélation entre débit et taux de précipitation.

La réaction de dégazage  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  étant la réaction limitante à la précipitation de carbonates, l'approche de modélisation doit également tenir compte du taux de dégazage. Comme réalisé précédemment, les deux équations sont combinées : une équation pour le taux de précipitation de la calcite et une équation « cinétique » pour le dégazage (Buhmann and Dreybrodt, 1985).

De ce fait, en combinant ces deux équations, la variation de la fraction de  $\text{CO}_2$  gazeux qui est parti de la phase liquide en fonction du temps s'écrit :

## Equation IV-5

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = A/V \times R$$

D'autres équations ont aussi été développées pour exprimer le taux de précipitation ( $R_p$ , exprimé en  $\text{m.s}^{-1}$  et qui représente la croissante des cristaux de calcite) en fonction de l'indice de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite,  $\Omega$ , et en fonction de la force ionique,  $I$  (Wolther en 2011 et Zhang et Mucci en 1994 ; Equation IV-6 et Equation IV-7).

## Equation IV-6

$$R_p = I^{-0.004} pH^{-10.71} r_{aq}^{-0.35} (\Omega^{\frac{1}{2}} - 1)^2$$

## Equation IV-7

$$R_p = I^{0.4} pH^{-10.99} r_{aq}^{0.71} (\Omega^{\frac{1}{2}} - 1)^2$$

où  $I$  est la force ionique,  $r_{aq} = a\text{Ca}^{2+}/a\text{CO}_3^{2-}$ .

L'équation IV-6 a été définie pour des eaux avec une force ionique comprise entre 0,001 et 0,7  $\text{mol.l}^{-1}$ . La force ionique  $I$  de la source de l'Ours est égale à 0,09  $\text{mol.l}^{-1}$ , valeur qui entre dans cette gamme.

La deuxième équation a été définie pour des eaux plus salées (eau de mer). L'importance accordée à la force ionique est donc plus importante. De plus, le taux de précipitation va augmenter avec l'augmentation du ratio  $a\text{Ca}^{2+}/a\text{CO}_3^{2-}$ . Cependant, dans ces deux équations, le taux de précipitation va diminuer avec le pH qui augmente parallèlement avec l'augmentation de l'indice de saturation.

D'un point de vue microscopique, la précipitation de calcite est définie par un flux d'attachement et de détachement des ions carbonates,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Les taux de précipitation et dissolution sont contrôlés par le rapport des concentrations des anions et des cations (Wolthers et al., 2012). Par exemple, dans le cas de la halite ( $\text{NaCl}$ ), la croissance de ce cristal requiert l'incorporation par alternance des anions et des cations. Ces flux d'attachement et de détachement dépendent du pH et ralentissent lorsque le pH augmente (Wolthers et al., 2008).

Il est admis que le taux de dissolution et de précipitation est contrôlé par des réactions de surface pour un pH supérieur à 4. Des modèles de complexation ont été proposés pour prendre en compte la structure chimique de l'interface minérale dans les calculs des taux de dissolution et de précipitation (DePaolo, 2011).

#### IV.1.2.2 Théorie sur le taux de précipitation : effet de la température et intérêt du paramètre de « forme »

Dans un premier temps, le taux de précipitation en fonction de la température a été calculé à partir des Equation IV-8 et IV-9. L'influence de la température sur les taux de précipitation est visible via la thermodépendance des différentes constantes qui interviennent dans ces équations. Les températures considérées sont celles mesurées sur une année à la station climatique d'Aulnat. Les activités en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  ainsi que celles de  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  sont considérées constantes ( $a\text{Ca}^{2+} = 2,9 \cdot 10^{-3}$  et  $a\text{HCO}_3^- = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ). Elles ont été calculées avec le logiciel PHREEQC (Appelo and Postma, 2005) pour le point le plus en aval (eau déjà dégazée), afin d'atteindre un taux de précipitation maximal. Entant donné les variations importante, les variations de hauteurs d'eau ne sont pas prises en compte dans cette première approche.

##### Equation IV-8

$$R = [k_1(\text{H}^+) + k_2(\text{H}_2\text{CO}_3) + k_3 - k_4(\text{Ca}^{2+})(\text{HCO}_3^-)]$$

##### Equation IV-9

$$R = k \times (\Omega - 1)^n$$

avec  $R$ , le taux de précipitation. Toutes les constantes de réaction  $k_i$ , sont exprimées en  $s^{-1}$ , et les activités, entre parenthèses, sont exprimées en  $mol.L^{-1}$ . L'indice de saturation a été calculé selon  $\Omega = IAP/K_{sp}$  avec  $K_{sp}$  qui est la constante de solubilité de la calcite, dépendante de la température.

Cette équation est couramment adoptée pour la précipitation de la calcite et représente l'incorporation simultanée de cations et d'anions ( $Ca^{2+} CO_3^{2-}$ ) dans le réseau cristallin. Dans ce cas, le taux de croissance dépend non seulement de  $\Omega$  mais également de l'abondance relative des cations et anions dans les solutions.

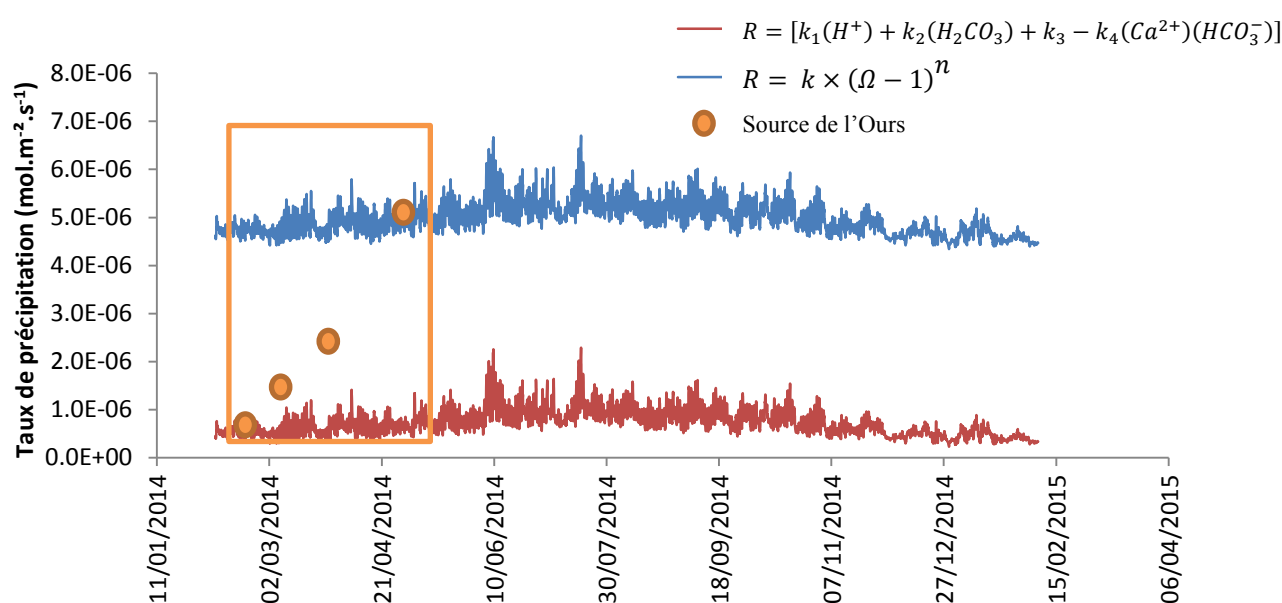


Figure IV-1 Variation de taux de précipitation en fonction des températures de l'année 2014. Les points correspondent aux données mesurées sur la source de l'Ours, à l'aide des plaques de plexiglas. La courbe bleue correspond à l'équation IV-8 et la rouge à l'équation IV-9.

Les deux approches ne donnent pas les mêmes résultats (Figure IV-1). Les taux de précipitation obtenus sur les travertins issus de la source de l'Ours (mesurées à l'aide des plaques de plexiglas) sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec ces deux équations (Figure IV-1), en fonction de la période de l'année. Cependant, aucune de ces équations ne permet de décrire dans le détail l'évolution des taux de précipitation mesurés. De plus, la quantité mesurée sur la plaque de plexiglas est une quantité minimum car l'écoulement n'est pas forcément continu sur la dite plaque. La somme des paramètres variables fait qu'il est quasi-impossible de prédire l'évolution du taux de précipitation.



Au-delà de ces facteurs contraignants, cette première approche ne tient pas compte de la hauteur d'eau. Or, les résultats précédents (Chapitre 3) ont montré l'importance de ce paramètre sur la précipitation des travertins. Par ailleurs, les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  étant considérées constantes, les variations de pH et de l'indice de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite, en fonction du degré de dégazage, ne sont également pas prises en compte dans l'approche présentée ici. Il nous faut donc trouver une équation unique intégrant tous les paramètres dont dépend la précipitation, pour décrire un modèle en accord avec les données. Sachant que la précipitation des travertins de la source de l'Ours ne se fait pas à l'équilibre (cf. Chapitre 3.), il est donc nécessaire de modéliser l'évolution cinétique de cette précipitation. Pour permettre de faire des calculs plus complexes, le logiciel PHREEQC a été utilisé.

#### IV.1.3 Modélisation de la source de l'Ours

Les modèles cités plus haut ont tous une approche « physique » différente pour le calcul du taux de précipitation de la calcite. Afin de vérifier si les résultats n'en restent pas moins cohérents, les taux de précipitation sont recalculés à l'aide de ces deux approches (Equation II-1 et II-2, rappelées ci-après) et comparés aux résultats obtenus les modèles NR et de Dreybrodt (1992).

$$\frac{d\text{CO}_{2(aq)}}{dt} = -k \times (P_{\text{CO}_2}(t) - P_a) \quad (\text{équation II-1})$$

$$F = [k_1(H^+) + k_2(H_2\text{CO}_3) + k_3 - k_4(\text{Ca}^{2+})(\text{HCO}_3^-)] \times \frac{A}{V} \times 0,1 \quad (\text{équation II-2})$$

Ces comparaisons permettront de mettre en avant d'autres paramètres pour de mieux décrire les influences de l'hydrodynamique sur la précipitation des travertins.

Bien que les approches soient différentes, le paramètre de calage reste un paramètre représentatif des surfaces d'échanges eau-minéral.

Dans le logiciel PHREEQC, les équations de dégazage et de précipitation sont définies séparément et un « code » cinétique permet de faire des calculs à chaque pas de temps préalablement défini (Annexe 8).

*Modèle de Plummer (1978)*

Parmi les différents paramètres de l'équation II-2, seuls les paramètres  $k$  pour le dégazage et  $A/V$  pour la précipitation sont inconnus. Ils seront donc utilisés comme paramètres de calage. Ces paramètres et leurs influences respectives ont été décrits dans le chapitre 2. Le rapport  $A/V$  prend en compte la hauteur d'eau observée sur le site et  $k$ , une surface d'échange avec l'atmosphère. Il est donc convenu que ce dernier paramètre ne peut avoir que des faibles valeurs. Il peut donc y avoir plusieurs couples de  $k$  et  $A/V$  différents, mais, dans un premier temps,  $k$  a été calé. Pour cela, la valeur déterminée doit être bien inférieure aux  $k$  déterminés lors des expérimentations en laboratoire, de l'ordre de  $10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ensuite, le rapport  $A/V$  a été déterminé pour une hauteur d'eau de l'ordre du cm.

Les paramètres utilisés pour comparer les données de la source avec celles modélisées sont, le pH, l'indice de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite, les concentrations en carbone inorganique dissous et celles en calcium (Figure IV-2, Figure IV-3 et Figure IV-4). En première approche, les paramètres  $k$  et  $A/V$  sont considérés constants le long de l'écoulement. Seul l'IS de précipitation va être modifié.

Le pH augmente le long de la ligne d'écoulement, suite au dégazage du  $\text{CO}_2$  vers l'atmosphère. La concentration en calcium en fonction du pH diminue d'abord très lentement jusqu'à un pH de 7.3, puis chute brutalement. L'indice de saturation de la calcite est peu marqué par la précipitation initiale puisqu'il continue d'augmenter, principalement influencé par le dégazage. Seule la seconde phase de précipitation au-delà du pH 7.3 entraîne sa diminution. La précipitation de calcite a donc lieu dès l'émergence, mais avec un taux très faible. Ce taux augmente brutalement pour des pH supérieurs à 7.3. Cette augmentation soudaine du taux de précipitation de la calcite peut être due à deux mécanismes : (i) la fin de la précipitation des oxydes de fer, qui jouaient le rôle d'inhibiteurs (Nielsen et al., 2013), et/ou (ii) la diminution de la lame d'eau qui favorise les échanges solution/solide car le point de la rupture de pente correspond au point où la hauteur de la lame d'eau change. En effet, la lame d'eau n'a pas une hauteur constante sur le site, elle change significativement au niveau du seuil situé à 30 m de l'émergence : la lame d'eau passe d'environ 8 cm à moins de 1 cm dans certains cas. Les oxydes de fer sont eux-mêmes principalement visibles sur les 30 premiers mètres de l'écoulement. Pour tenir compte de ces variabilités spatiales, une seconde modélisation a été réalisée où les paramètres  $k$  et  $A/V$  ont des valeurs distinctes entre l'amont et l'aval du point marquant un changement de cinétique de précipitation (Figure IV-2).

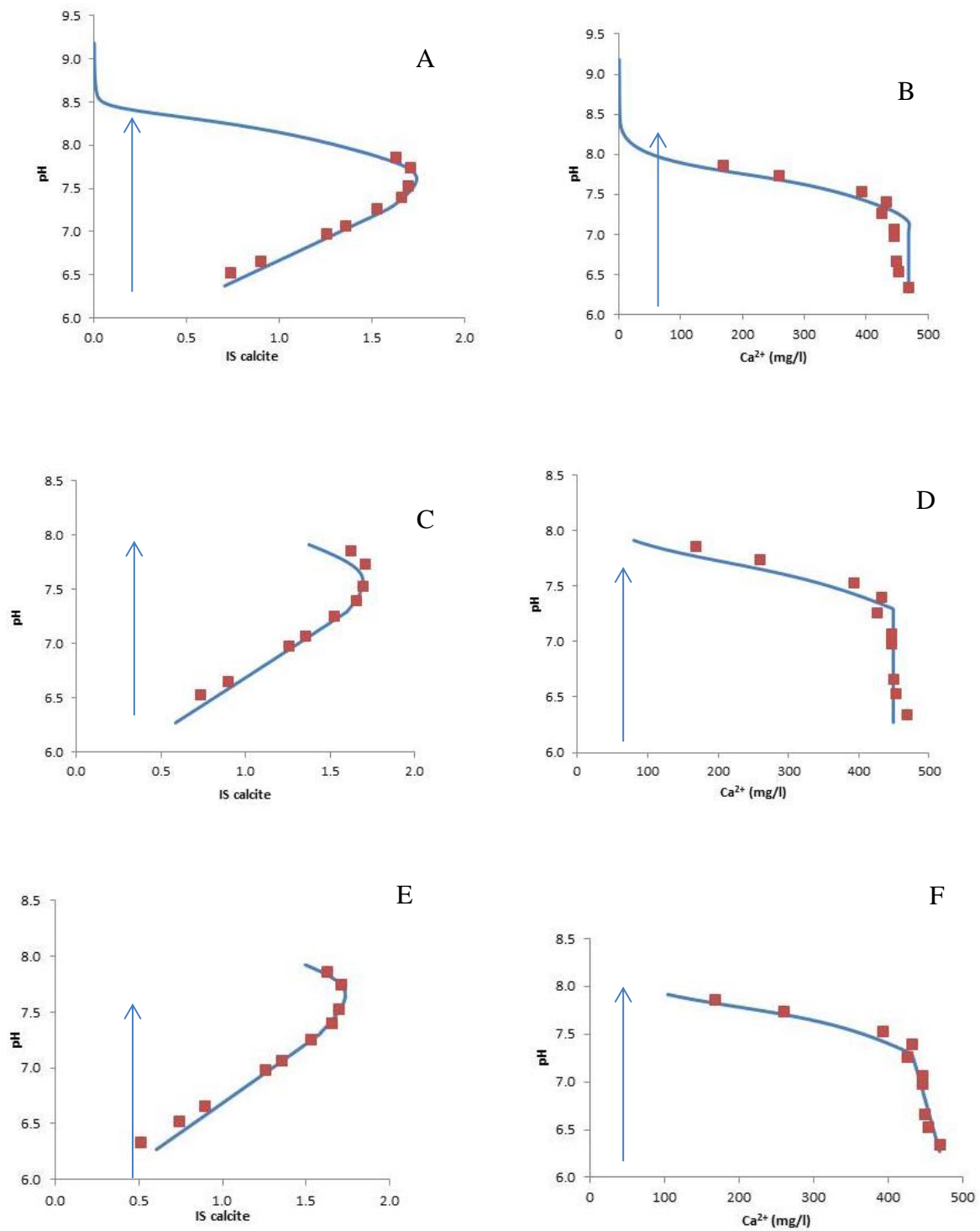


Figure IV-2 Calage du modèle de Plummer sur l'évolution pH en fonction de  $\text{Ca}^{2+}$  et pH en fonction de l'IS calcite, pour la campagne du 4 mars 2014. En haut avec un modèle unique, avec les mêmes valeurs de  $k$  et  $A/V$ . En C, D, E et F avec un  $A/V$  différent au bout de 40 m, pour C et D,  $k=5.10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $A/V=9 \text{ cm}^{-1}$ , pour E et F,  $k=5.10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $A/V=0,9 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour que les modèles soient bien calés, les paramètres à modifier sont soit la vitesse de dégazage ( $k$ ), soit l'indice de saturation de précipitation, soit encore le rapport  $A/V$ . Mais au final, seule la proportion entre  $k$  et  $A/V$  change. En effet, pour vérifier la pertinence du modèle, des calculs ont été effectués en modifiant les paramètres  $A/V$  et  $k$  d'un facteur 10 (Figure IV-2 A et B). Après cette modification, les résultats du modèle correspondent toujours aux données. La variabilité du rapport  $A/V$  et du paramètre  $k$  a donc peu d'impact sur les résultats ; seul le rapport entre  $k$  et  $A/V$  est crucial. Finalement, les deux paramètres, et par conséquent la précipitation et le dégazage, ont un impact similaire sur l'évolution de la composition chimique en solution.

La même approche a été utilisée pour les différentes campagnes de mesure décrite dans le chapitre 3. Cependant, pour chaque campagne, la chimie des eaux présentait une évolution différente d'amont en aval, en particulier en ce qui concerne la localisation du point à partir duquel les taux de précipitation changent drastiquement. Pour les calculs, le point de « rupture » propre à chaque campagne a donc été considéré, et finalement, il a été décidé que seules les conditions de précipitation (*i.e.* le rapport  $A/V$ ) vont changer car, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la vitesse de dégazage ne va pas modifier l'évolution du système calco-carbonique alors que la hauteur d'eau l'influence. Cette variation du rapport  $A/V$  modifie le rapport « dégazage/ précipitation », et permet de tester la sensibilité du modèle (Figure IV-4, tableau IV-1).

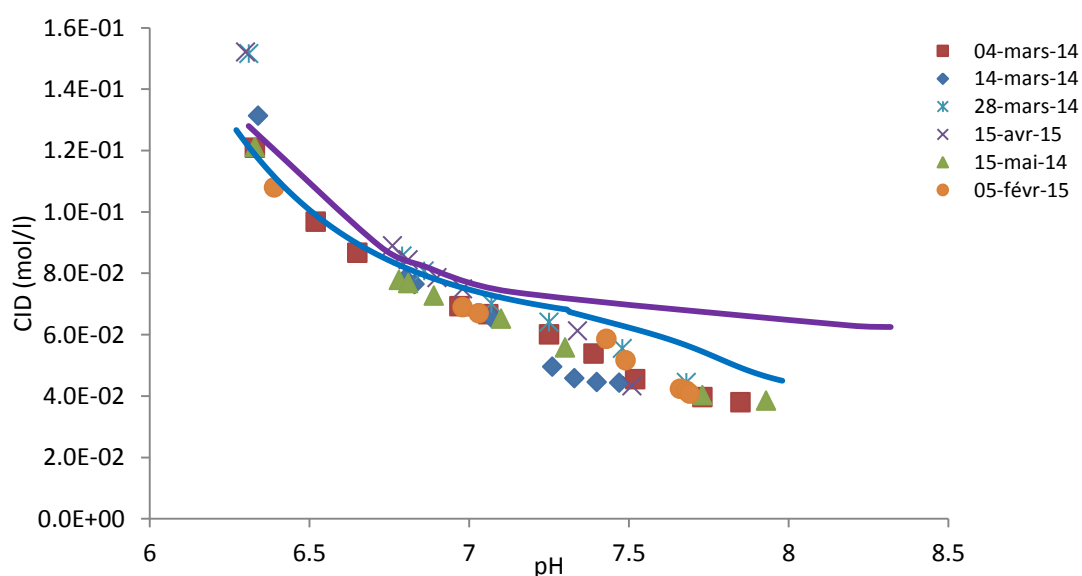


Figure IV-3 Calage du modèle de Plummer en comparaison avec le modèle de dégazage.

Pour faire le modèle après la rupture de pente et donc avec la deuxième valeur de  $A/V$ , la chimie calculée juste avant la rupture de pente a été utilisée comme solution initiale. Concernant les données de la campagne du 4 mars 2014, la valeur retenue pour  $k$  est  $5.10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}^{-1}$  tout au long du profil, et les valeurs retenues pour  $A/V$  sont  $0,18 \text{ m}^{-1}$  en amont et de  $0,9 \text{ m}^{-1}$  en aval du point marquant un changement de cinétique de précipitation. Ce jeu de données permet un bon calage du modèle sur les données de terrain, meilleur que pour la première approche, et ce particulièrement pour les eaux affectées par des taux de précipitation importants. Par ailleurs, le rapport  $A/V$  étant égal à  $1/h$ , avec  $h$  la hauteur de la lame d'eau, il correspond à une hauteur d'eau de 5,6 cm en amont de l'écoulement et une hauteur d'eau de 1,1 cm, en aval, ce qui est cohérent avec les mesures effectuées sur le site de la source de l'Ours.

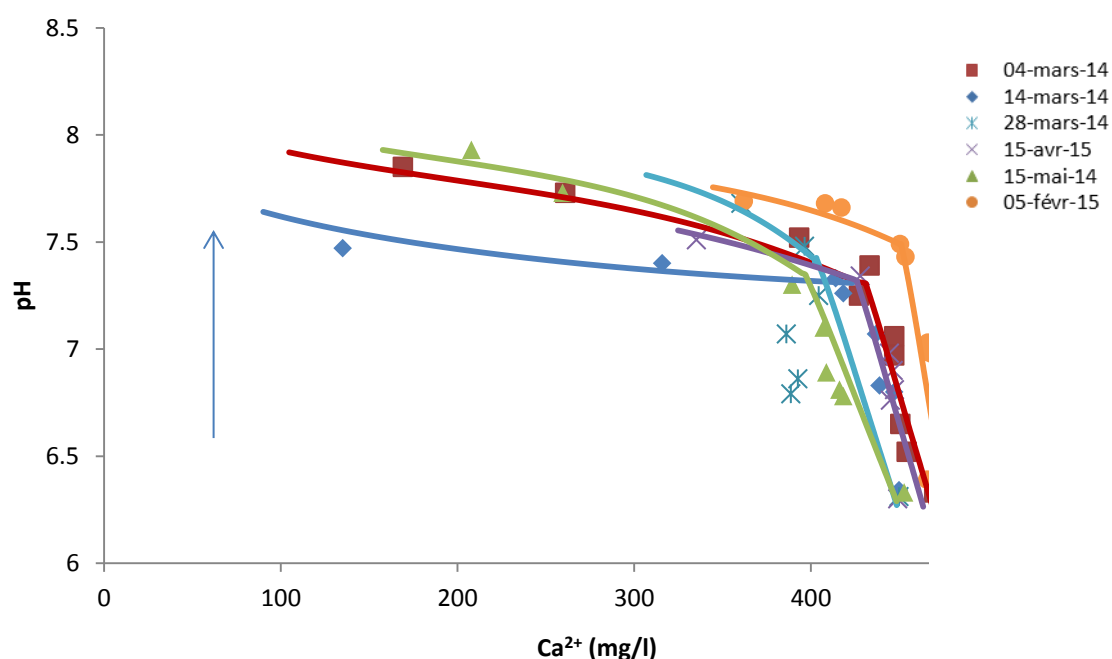


Figure IV-4 Calage des modèles combinés (dégazage et précipitation) avec les différentes valeurs de  $A/V$ . Pour la légende voir figure IV-3.

Si le calage est correct pour le pH en fonction des concentrations en calcium et de l'indice de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite, il est moins satisfaisant pour le CID en fonction du pH (Figure IV-3). Un léger décalage subsiste entre le 2<sup>nd</sup> modèle (courbe bleue) et les données de terrain. Cette différence peut être expliquée par la mesure de l'alcalinité qui a été faite entre 12 et 24h après le prélèvement. Compte-tenu des propriétés des eaux de la source de

l'Ours (riche en  $\text{CO}_2$  dissous), un dégazage de  $\text{CO}_2$  a pu avoir lieu pendant le stockage des échantillons, modifiant les concentrations en CID en solution : une alcalinité plus faible que ce qu'elle devrait être implique une valeur de pH surestimée.

Le rapport A/V dans la partie amont de la zone d'écoulement varie peu d'une campagne à l'autre (Tableau IV-1). Seule la campagne du 5 février 2015 présente un rapport A/V plus faible qui peut être expliqué par de plus faibles températures de l'eau ( $8^\circ\text{C}$ ).

En revanche, sur la partie aval, le rapport A/V varie fortement d'une campagne à l'autre, signifiant ainsi que les conditions de précipitation changent au cours du temps. Cependant, il n'y pas de lien avec la date de prélèvement, ni avec la température qui reste identique d'une campagne à l'autre (mis à part celle du 5 février 2015).

Ces résultats confirment le rôle plus faible de la température sur les taux de précipitation, dans les gammes de température de la source de l'Ours, comme cela était déjà suggéré par les calculs de taux de précipitation sur les plaques en plexiglas *in situ* (Chapitre 3). Le paramètre de « forme » (hauteur d'eau, débit, largeur etc.) a, quant à lui, un impact prépondérant. Cependant, compte-tenu de sa variabilité temporelle, il est difficilement quantifiable. Sur la source de l'Ours, seule l'évolution du débit de la source peut être comparé aux variations du taux de précipitation.

Date	k ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	A/V ( $\text{m}^{-1}$ )	amont	A/V ( $\text{m}^{-1}$ )	aval	Hauteur d'eau avant (m)	Hauteur d'eau après (m)
4 mars 2014	$5 \cdot 10^{-6}$	0,18		0,9		5,6	1,1
14 mars 2014	$5 \cdot 10^{-6}$	0,18		2		5,6	0,5
28 mars 2014	$5 \cdot 10^{-6}$	0,2		0,5		5	2
15 avril 2014	$5 \cdot 10^{-6}$	0,18		0,98		5,6	1,02
15 mai 2014	$5 \cdot 10^{-6}$	0,25		0,65		4	1,53
5 février 2015	$5 \cdot 10^{-6}$	0,1		0,6		10	1,6

**Tableau IV-1 Résultat du modèle**

Si nous calculons des taux de précipitation, ceux-ci sont faibles au départ et augmentent drastiquement à partir d'un pH avoisinant 7.3-7.4 (Figure IV-4). Au-delà de ce pH, l'indice de

saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite diminue une seconde fois, ce qui finit par entraîner une diminution du taux de précipitation. Le taux de précipitation moyen de la calcite obtenu via le modèle est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$ , similaire à ceux mesurés *in situ* avec les plaques de plexiglas.

Le taux de précipitation mesuré sur le terrain augmente au cours du temps et semblait être corrélé à l'augmentation de la température. Or, avec le modèle de Plummer, il n'existe pas de lien entre surface d'échange et température/date de prélèvement. La variabilité du taux de précipitation est donc liée à la variabilité de la lame d'eau et non à la variabilité de la température. Cependant, comme le taux est plus important pour les faibles hauteurs d'eau et que les taux de précipitation les plus importants ont été retrouvés pour les températures les plus importantes (Chapitre 3), nous pouvons en déduire que les faibles hauteurs d'eau vont principalement se retrouver en été.

Pour réaliser les modélisations avec les deux autres équations, le même  $k$  que celui obtenu avec la combinaison de l'équation de Plummer (1978) a été utilisé.

#### *Modèle de NR*

Dans l'équation NR, pour pouvoir caler le modèle sur les données de la source de l'Ours, les valeurs de "d" sont trouvées entre 0,014 et 0,0072 (Tableau IV-2). Ces valeurs sont plus importantes lorsque le taux de précipitation augmente, ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec le modèle de Plummer (1978). Ce paramètre de calage "d" correspond donc à l'inverse d'une hauteur d'eau. Mais si nous calculons des hauteurs d'eau ( $1/d$ ), celles-ci sont beaucoup trop importantes. Il faudrait donc multiplier ces valeurs par un autre facteur beaucoup plus faible, facteur qui devrait correspondre à un autre paramètre de forme. Cependant, le calage n'est pas idéal (Figure IV-6).

#### *Modèle de Dreybrodt (1992)*

Les concentrations en calcium à l'équilibre  $Ca_{eq}$ , ont été calculées avec les eaux de la source de l'Ours saturée vis-à-vis de la calcite. Le facteur  $\varepsilon$  correspond au paramètre de calage pour cette approche.

Les valeurs obtenues pour optimiser le calage sont de l'ordre de 0,06 à 0,11 cm (tableau IV-2, Figure IV-5). Elles sont très importantes pour des couches limites et les valeurs obtenues par Dreybrodt (1992) et Zahiua (1995) sont d'un ordre de grandeur de  $10^{-3} \text{ cm}$ , donc plus faibles. Cependant, les calages restent moins bien réalisés que ceux effectués avec Plummer ; en effet,

l'évolution modélisée (en termes de forme) du pH en fonction de l'indice de saturation est proche de celle simulée avec les équations NR (1971).

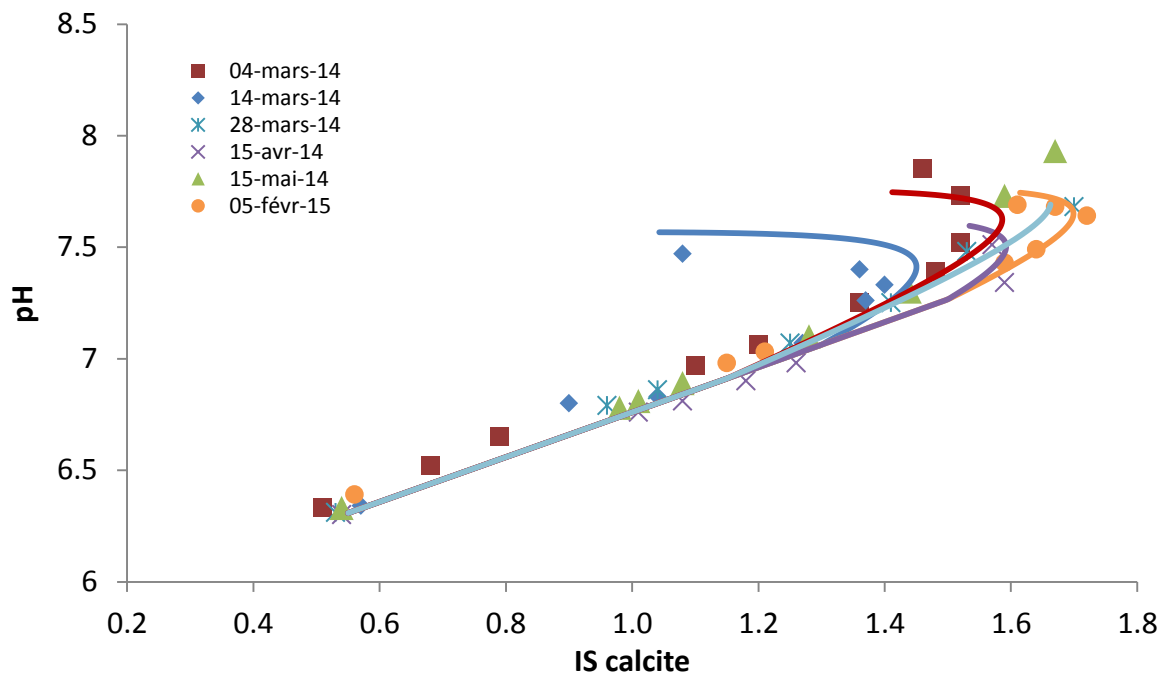


Figure IV-5 Calage du modèle de Dreybrodt (1992) avec différentes valeurs de couche limite.

L'équation de Dreybrodt est principalement contrôlée par la diffusion du  $\text{CO}_2$ . Le calage imparfait entre modèle et données témoigne que la diffusion du  $\text{CO}_2$ , bien qu'essentielle dans les cinétiques de précipitation des travertins, n'est pas la seule à contrôler ce modèle. La composition chimique de l'eau est un paramètre tout aussi important. L'équation de Plummer qui combine les deux processus semble donc mieux adaptée que l'approche de Dreybrodt.

Pour finir, quand la couche limite est importante, le débit est plus faible (Tableau IV-2). De ce fait, les débits importants correspondent aux taux de précipitation importants, mais aussi aux faibles hauteurs d'eau, d'après les modèles de Plummer et NR. Ces deux affirmations semblent être en contradiction mais il est possible d'affirmer que les débits importants vont favoriser l'augmentation des surfaces d'échanges, et que la largeur de la section d'eau qui s'écoule peut, de ce fait, avoir un impact non négligeable.



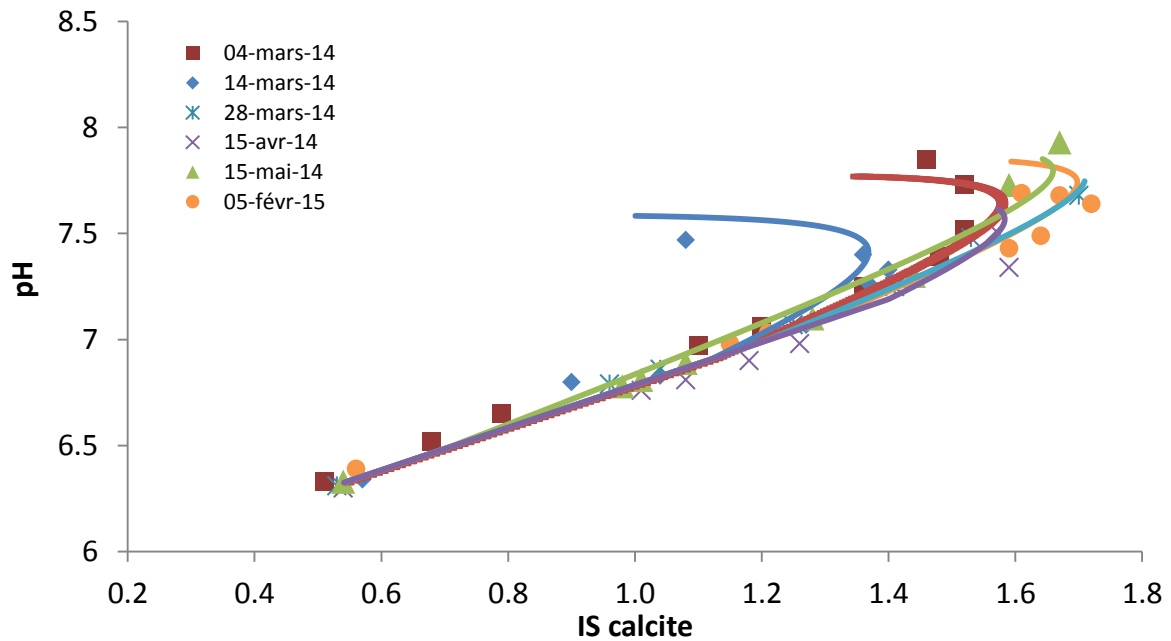


Figure IV-6 Calage du modèle NR avec différentes valeurs de  $d$ .

Date	$k \text{ (m}^3\text{/s}^{-1}\text{)}$	$\varepsilon \text{ (cm)}$	IS précipitation	$d(\text{cm}^{-1})$	IS précipitation
4 mars 2014	$5.10^{-6}$	0,09	1,15	0,01	1,12
14 mars 2014	$5.10^{-6}$	0,06	1,2	0,014	1,12
28 mars 2014	$5.10^{-6}$	0,099	1,5	0,009	1,45
15 avril 2014	$5.10^{-6}$	0,065	1,5	0,012	1,2
15 mai 2014	$5.10^{-6}$	0,11	1,1	0,0072	0,7
5 février 2015	$5.10^{-6}$	0,085	1,5	0,0086	1,25

Tableau IV-2 Résultats du calage des données de la source de l'Ours avec le modèle de Dreybrodt (1992) et le modèle de NR.

#### *Comparaison expériences/ données in situ*

La comparaison entre les résultats obtenus expérimentalement et ceux obtenus *in situ* reste difficile. En effet, la surface d'échange eau-carbonate, paramètre important pour quantifier la précipitation des travertins, est souvent très variable au cours du temps et au cours de l'écoulement de la source *in situ*, alors qu'elle est plus stable lors des expérimentations en

laboratoire. De plus, l'injection d'azote gazeux durant les expérimentations modifie certainement davantage les équilibres eau-roche en comparaison de la simple diffusion eau/atmosphère sur le site d'étude (Tremaine et al., 2011).

L'approche de Plummer combinant précipitation et dégazage, approche la mieux adaptée pour décrire les évolutions chimiques de l'eau et les taux de précipitation des travertins de la source de l'Ours, a été appliquée aux données expérimentales acquises en laboratoire. Cependant, le rapport  $A/V$  n'aura pas la même signification entre les données *in situ* et les données en laboratoire. En effet, pour la source de l'Ours, la surface d'échange ( $A$ ) correspond à l'interface eau/atmosphère et eau/solide et le rapport  $A/V$  est directement liée à la hauteur de la lame d'eau qui s'écoule. Dans les expérimentations, la surface d'échange est dépendante de la quantité des bulles d'azote, elle-même fonction de la quantité d'ion en solution (Chapitre 2).

Les paramètres  $k$  et  $A/V$  obtenus lors des expérimentations en laboratoire sont environ 10 fois plus élevés que ceux obtenus *in situ*, cette différence s'expliquant par le forçage imposé par le flux d'azote lors de l'expérimentation. Une augmentation du débit d'azote multiplie le nombre de bulles et donc la surface d'échange dont dépend le flux de dégazage  $k$  et les taux de précipitation. Ces deux paramètres sont donc directement liés à la quantité de bulles d'azote injectée, elle-même proportionnelle au débit d'azote. En revanche, le rapport  $k/(A/V)$  augmente quand le flux d'azote diminue, ce qui signifie que la précipitation devient de plus en plus faible face au dégazage et inversement quand le flux d'azote augmente.

Par ailleurs, le contact direct entre les bulles d'azote et les cristaux nouvellement formés favorise d'autant mieux la précipitation puisque les nouveaux cristaux auront le support des précédents pour grandir plus facilement.

Pour les expériences sans dégazage, le taux de précipitation a été calculé à l'aide de l'équation IV-6 avec les données obtenues en fin d'expérience. La valeur calculée est égale à  $4,6.10^{-10}$  m.s<sup>-1</sup>. Sur la source de l'Ours (28 mars 2014, point aval), la valeur obtenue est de  $6,8.10^{-10}$  m.s<sup>-1</sup>. Les ordres de grandeurs sont équivalents et au vu de la complexité de l'évolution de ce taux de précipitation et la variabilité des paramètres, il est difficile de faire une vraie comparaison. Lors de ces expériences, en plus du pH invariable, il faudrait faire en sorte que l'IS ne varie pas et donc, que le taux de précipitation soit constant.

Pour comprendre les mécanismes d'incorporation des différents isotopes dans le réseau cristallin de la calcite lors de la précipitation, les différents paramètres contrôlant les cinétiques de précipitation doivent être de nouveau pris en compte : le pH, l'indice de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite, la vitesse de dégazage (qui dépend elle-même de la vitesse d'écoulement de l'eau et de la hauteur d'eau) et la température.

#### IV.1.4 Oxygène 18

L'intégration des espèces de CID dans le réseau cristallin pose encore de nombreuses questions, en particulier en ce qui concerne la forme de carbone qui est intégrée dans le minéral : est-ce uniquement  $\text{CO}_3^{2-}$ , ou est-ce que  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  peuvent s'intégrer directement dans la structure cristalline, sans qu'il soit nécessaire qu'ils se dissocient en  $\text{CO}_3^{2-}$  ? Le facteur de fractionnement de l' $^{18}\text{O}$  entre l'eau et  $\text{CO}_3^{2-}$  est fixe pour une température donnée indépendamment du pH (Dietzel et al., 2009), ce qui signifie que, dans le cas où seul  $\text{CO}_3^{2-}$  est incorporé au réseau cristallin, la variation du pH n'aura pas d'influence sur le fractionnement isotopique de l' $^{18}\text{O}$  entre le carbone dissous et la calcite. Cependant, d'après plusieurs études (expérimentations réalisées au cours de cette thèse -Chapitre 2- et travaux de Wolthers et al., 2008),  $\text{HCO}_3^-$  mais aussi  $\text{H}_2\text{CO}_3$  peuvent être directement incorporés au réseau cristallin, *i.e.* la présence de  $\text{CO}_3^{2-}$  n'est donc pas indispensable pour qu'une calcite précipite. Dans ces conditions, le facteur de fractionnement de l' $^{18}\text{O}$  entre le carbone dissous et la calcite est dépendant du pH en fonction des proportions entre  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  utilisées pour former le minéral.

Lorsque le fractionnement isotopique calcite-eau tient compte de la composition isotopique des espèces de carbone dissous et non plus de la molécule d'eau, le pH devient un paramètre important puisque la spéciation du carbone en dépend. Coplen (2007) montre que l'incorporation, dans le réseau cristallin de la calcite, du  $\text{CO}_3^{2-}$  plus appauvri en  $^{18}\text{O}$  comparé aux autres espèces de CID conduit au déséquilibre isotopique. Selon Usdowski and Hoefs (1993) et Zeebe (1999, 2007), l'augmentation des concentrations en  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution, liée à l'élévation du pH, diminue la valeur de fractionnement isotopique eau-calcite,  $\alpha^{18}\text{O}$ , d'équilibre. Cependant, ni les données de la source de l'Ours ni les données des expérimentations ne peuvent être expliquées par ce mécanisme.

En effet, la comparaison  $10^3 \ln \alpha$  de l'oxygène-18 entre l'eau et respectivement la calcite de la source de l'Ours et celle obtenue lors des expérimentations, montre une tendance inverse

(Figure IV-7). Les facteurs d'enrichissement de  $^{18}\text{O}$  entre l'eau et la calcite pour la source de l'Ours sont plus élevés que les valeurs d'équilibre lorsque  $T > 10^\circ\text{C}$ , alors que pour les expérimentations, ces facteurs d'enrichissement sont plus faibles.

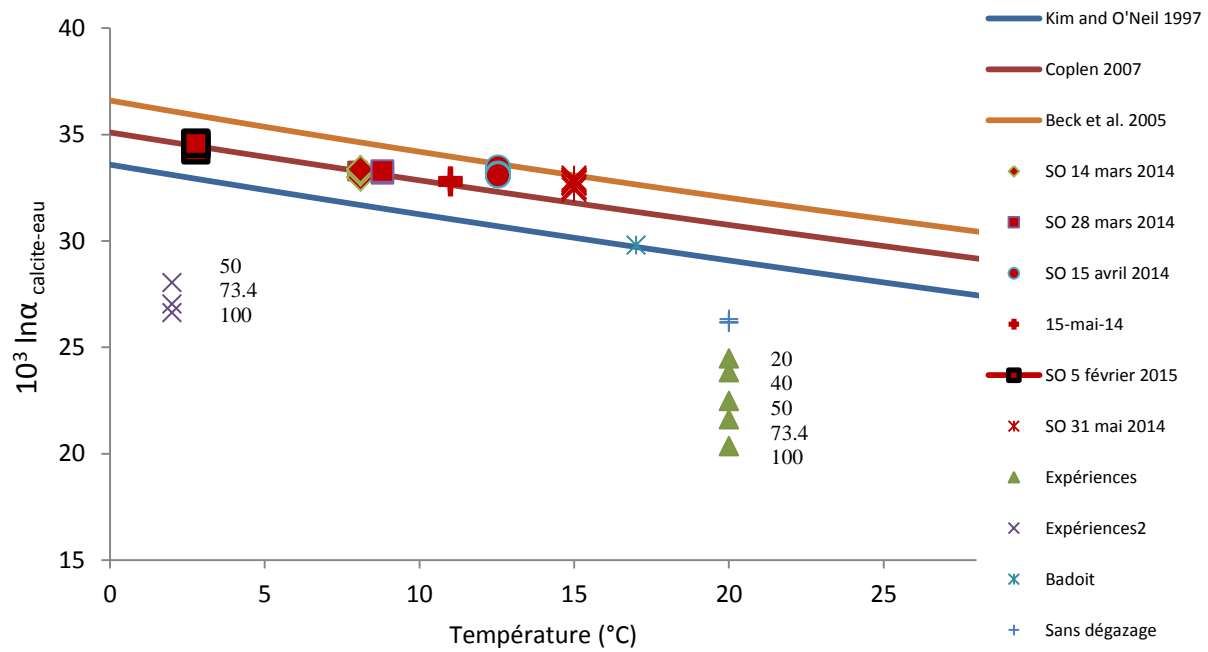


Figure IV-7 Facteur d'enrichissement calcite-eau avec les droites d'équilibre et les points de la source de l'Ours ainsi que les points des expérimentations.

Deux questions restent en suspens : 1- Comment peut être expliquée cette tendance ? Et 2- Pourquoi les points de la source de l'Ours sont-ils situés sur la droite d'équilibre alors que la précipitation est plus rapide que celle déterminée par Coplen ?

*Facteur de fractionnement pour les expériences avec dégazage important.*

Les facteurs d'enrichissement sont donc plus appauvris que les valeurs d'équilibre définies par Coplen (2007). Cet appauvrissement signifie que soit le  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite est trop faible, soit celui de l'eau est trop élevé. Ceci peut s'expliquer par l'absence d'équilibre entre le  $\delta^{18}\text{O}$  de la molécule d'eau et le  $\delta^{18}\text{O}$  des espèces de carbone dissous incorporées dans le système cristallin, et ce du fait d'un taux de précipitation trop élevé. La composition constante de la teneur en  $^{18}\text{O}$  de la molécule d'eau penche en faveur de cette dernière hypothèse.

Trois mécanismes différents peuvent permettre de comprendre ces tendances :

1. Le fractionnement de l'oxygène-18 de l'eau avec les espèces de CID. Beck (2005) a défini ces facteurs de fractionnement à l'équilibre. Le facteur de fractionnement est élevé entre le  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  et l'eau et diminue entre  $\text{HCO}_3^-$  et l'eau et entre  $\text{CO}_3^{2-}$  et l'eau. Considérant que la signature de l'eau est invariable, il va donc y avoir un appauvrissement en  $^{18}\text{O}$  du CID au fur et à mesure de l'augmentation du pH. Cependant, la valeur  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau ne varie pas en raison : (i) du non équilibre isotopique eau-CID ; considérant les temps d'équilibration entre la molécule d'eau et les espèces de CID, à la fois dans le cas de la source de l'Ours et des expériences de « dégazage + précipitation », l'équilibre isotopique ne peut pas être atteint, non-équilibre qui va agir sur la signature des espèces de CID, et (ii) de la quantité d'eau, tellement importante face à la quantité de carbone en solution, que le fractionnement ne sera pas visible. Cette déviation n'est donc pas due à l'oxygène 18 de l'eau.
2. Le fractionnement des espèces de CID avec le  $\text{CO}_2$ , au moment du dégazage. Si l'oxygène-18 se comporte comme le carbone-13 au moment du dégazage,  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  et  $\text{HCO}_3^-$  résiduels s'appauvrissent en  $^{18}\text{O}$ , l' $^{16}\text{O}$  étant préférentiellement incorporé dans la molécule de  $\text{CO}_2$  formée. La calcite qui se forme par l'incorporation de  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le réseau cristallin sera alors elle-même appauvrie en  $^{18}\text{O}$ . Le fractionnement au moment du dégazage devrait être plus rapide que celui entre l'eau et les espèces de CID, et de ce fait, la signature isotopique en oxygène-18 de ces trois espèces va évoluer au fur et à mesure du dégazage. Dans notre cas c'est  $\text{H}_2\text{CO}_3$  qui est majoritaire et il est plus appauvri que les deux autres espèces. De plus, les données expérimentales montrent que les facteurs de fractionnement de  $^{18}\text{O}$  entre l'eau et la calcite sont d'autant plus faibles que le flux de dégazage est important, et donc d'autant plus éloigné de la valeur d'équilibre (Figure IV-7). C'est le dégazage de  $\text{CO}_2$  qui contrôle l'incorporation des isotopes légers ou lourds dans le réseau cristallin. Watkins et al. (2012) et Dietzel et coauteurs (2009) étaient arrivés à une conclusion similaire. Une augmentation du dégazage accentue d'autant plus cet appauvrissement en  $^{18}\text{O}$  du carbone dissous résiduel et donc de la calcite qui se forme. Le  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite diminue avec l'augmentation du dégazage. De plus, nous avons vu dans les chapitres précédents que le dégazage était dominant face à la précipitation de la calcite : il va donc contrôler l'incorporation des isotopes.

3. Le fractionnement au moment de la précipitation : dans le cas d'un fractionnement cinétique, c'est l'isotopologue le plus appauvri qui va perdre préférentiellement son proton et, par la suite, ce sera l'isotopologue le plus lourd qui le perdra. Cela donne une valeur plus appauvrie pour la calcite (Udowski et al., 1978). Cependant, vu que la précipitation est très rapide, la calcite ne va pas avoir le temps de faire une sélection entre un isotope lourd et un isotope léger. Cette calcite va alors s'enrichir au fur et à mesure de sa précipitation.

#### *Facteur de fractionnement des expériences sans dégazage*

Malgré l'absence de dégazage, les valeurs obtenues pour les facteurs de fractionnement sont bien inférieures aux valeurs à l'équilibre. Ce n'est donc pas le dégazage qui influe sur la précipitation. Mais, ce facteur de fractionnement de  $^{18}\text{O}$  entre eau et calcite reste plus élevé que pour les expériences avec dégazage. Cet enrichissement relatif est dû à l'absence au départ de l'expérience de  $^{18}\text{O}$  sous forme de  $\text{CO}_2$ . Néanmoins, il ne correspond pas à la valeur d'équilibre (Figure IV-7).

Cette différence peut aussi s'expliquer par le pH initial. En effet, comme il n'y a pas de dégazage, le pH est constant (8,7 et 8,9) et plus important que celui d'une eau soumise à dégazage.  $\text{HCO}_3^-$  est l'espèce dominante pour cette valeur de pH. C'est donc lui qui sera préférentiellement incorporé dans la calcite. Or il est plus pauvre en  $^{18}\text{O}$  que  $\text{CO}_3^{2-}$ . La calcite, en incorporant  $\text{HCO}_3^-$ , sera elle-même plus appauvrie en  $^{18}\text{O}$ , puisque les équilibres en  $^{18}\text{O}$  entre l'eau,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  ne sont pas réalisés (cinétique de rééquilibration trop lente). A des pH plus élevés (ce qui est le cas lorsque l'eau est soumise à un dégazage),  $\text{CO}_3^{2-}$  est tout autant incorporé que  $\text{HCO}_3^-$ , limitant ainsi l'appauvrissement en  $^{18}\text{O}$  de la calcite. De plus, le taux de précipitation est très important, ce qui fait que l'équilibre isotopique ne peut être atteint. C'est donc le pH initial et le taux de précipitation qui contrôlent la signature isotopique.

En 1997, Kim et O'Neil déterminent expérimentalement un facteur de fractionnement de l' $^{18}\text{O}$  entre l'eau et la calcite qui dépend de la concentration initiale de calcium mis en solution et par conséquent de l'indice de saturation initial de l'eau vis-à-vis de la calcite (Coplen, 2007 ; Watkins, 2013). Les facteurs de fractionnement déterminés sont plus importants pour les solutions ayant une quantité de calcium égale à 15 et 25 mmol/L, que pour celles ayant une quantité de calcium égale à 5 mmol/L.

#### *La Source de l'Ours*

Les facteurs de fractionnement de l' $^{18}\text{O}$  entre l'eau et la calcite des eaux de la source de l'Ours dont la température est supérieure à  $10^\circ\text{C}$ , sont eux, plus élevés que les valeurs à l'équilibre, ce qui est contraire aux observations expérimentales. Pourquoi cette différence, et pourquoi pour de plus faible température, le fractionnement isotopique est à l'équilibre ?

Dans le cas des eaux de la source de l'Ours, cette évolution signifie que le  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite est trop élevé (puisque le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau est constant). Le dégazage ne peut pas être mis en cause, puisque comme le montrent les expériences en laboratoire, il a un effet inverse. L'hypothèse la plus probable est l'impact de l'activité biologique. En effet, les échantillons de travertins prélevés étaient mélangés à une fraction de matière organique. Cette activité biologique intègre préférentiellement les isotopes légers ( $^{16}\text{O}$  pour l'oxygène), induisant un enrichissement en  $^{18}\text{O}$  du carbone dissous résiduel. La calcite qui se forme par intégration de ce carbone résiduel, sera donc elle-même plus enrichie en  $^{18}\text{O}$  qu'une calcite qui précipite dans un environnement sans activité biologique. Le même effet a été observé sur le carbone 13 (Chapitre 3) avec un enrichissement important des travertins.

Enfin, d'après Zeebe (1999), lors d'un fractionnement à l'équilibre, l'augmentation du pH entraîne une diminution du facteur de fractionnement de  $^{18}\text{O}$  entre l'eau et la calcite car le facteur de fractionnement entre les espèces de CID et l'eau est de plus en plus faible avec l'augmentation du pH. Dans le cas des expériences hors équilibre et dans le cas d'un dégazage important, nous observons l'effet inverse. Mais lorsqu'il n'y a pas de dégazage, il y a concordance. En effet, dans le cas d'un non équilibre, nous allons avoir un écart plus important avec la valeur d'oxygène-18 que l'on devrait avoir à l'équilibre, vu que le fractionnement avec l'espèce majoritaire est plus important.

Une relation existe entre le taux de précipitation de calcite, le facteur de fractionnement isotopique de l' $^{18}\text{O}$  entre eau et calcite, mais elle est propre à chaque point d'échantillonnage. Il n'existe pas une seule et même relation. L'impact du pH et la composition chimique de l'eau sur le fractionnement isotopique et donc visible *in situ*, mais moins prononcé que lors des expérimentations en laboratoire, en lien avec la vitesse de diffusion du dégazage qui varie peu *in situ*. Dans le cas de solution gazeuse, les principaux facteurs de contrôle de ce fractionnement isotopique sont donc la température et la vitesse de dégazage.

Ces trois paramètres (température, vitesse de précipitation et pH) dont dépend le facteur de fractionnement de l'oxygène 18 entre l'eau et la calcite sont inter-reliés. En effet, la vitesse de précipitation dépend du pH (Wolthers et al., 2012; Zuddas and Mucci, 1998) et contrôle les

échanges entre l'oxygène 18 de l'eau et des espèces de carbone inorganique dissous (Chapitre 2 ; Dietzel et al., 2009). Et si les réactions sont à l'équilibre, les échanges entre la molécule d'eau et les espèces de carbone seraient complexes à modéliser (Dreybrodt and Scholz, 2011). Il est donc complexe, dans le cas de processus cinétiques, de prédire la valeur de l'oxygène-18 de la calcite.

#### IV.1.5 Carbone 13

Concernant le fractionnement isotopique du carbone-13 entre l'eau et la calcite, les conclusions obtenues avec les expérimentations en laboratoire et l'étude *in situ* du système de la source de l'Ours étaient similaires. En effet, les trois espèces de carbone en solution et leurs échanges relatifs doivent être pris en compte, le  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone dissous étant une combinaison du  $\delta^{13}\text{C}$  de chacune de ces espèces. Or, l'évolution au cours de la précipitation de la calcite dépend : (i) des quantités et du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  qui dégaze, (ii) des quantités et du  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone intégré dans la calcite en formation, (iii) du pH qui augmente avec le dégazage et dont la distribution des différentes espèces de carbone en solution dépend. Le fractionnement du carbone-13 entre la calcite et le carbone dissous dans l'eau ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ) obtenu avec les échantillons d'eau et de travertins de la source de l'Ours, varie peu et il est compris entre 0.14 et 2.14. Les résultats obtenus lors des expérimentations montrent une tendance différente avec des facteurs de fractionnement du carbone-13 entre la calcite et le CID fortement dépendants du pH et peu de la température (Figure IV-8). En effet, pour les expérimentations à faible pH, la calcite est appauvrie en  $^{13}\text{C}$  comparé au CID ( $\epsilon_{\text{calcite-CID}} < 0$ ), alors que pour les expériences sans dégazage, la calcite est enrichie en  $^{13}\text{C}$  comparé au CID ( $\epsilon_{\text{calcite-CID}} > 0$ ).

Dans le cas des expériences sans dégazage, il y a un fractionnement uniquement à cause de la rééquilibration des espèces en raison de la perte de  $\text{HCO}_3^-$  au moment de la précipitation. Le processus principal de fractionnement isotopique va donc être le fractionnement au moment de la précipitation.

Pour résumer (Figure IV-9) :

- 1) A faible pH,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  domine : c'est cette forme carbonée qui part sous forme de  $\text{CO}_2$  ; de ce fait, le carbone résiduel s'appauvrit en  $^{13}\text{C}$  ou s'enrichit plus lentement ;



- 2) Lorsque le pH augmente,  $\text{HCO}_3^-$  devient l'espèce dominante et c'est à partir de cette espèce que se forme majoritairement le  $\text{CO}_2$ . L' $\text{HCO}_3^-$  résiduel s'enrichit en  $^{13}\text{C}$ , ce qui implique que la calcite va également s'enrichir.
- 3) La calcite va donc être de plus en plus enrichie au fur et à mesure que le pH augmente puisque la phase dominante est de plus en plus enrichie. L'appauvrissement de la calcite en  $^{13}\text{C}$  comparé au CID, d'autant plus marqué, confirme le fait que les trois formes de CID sont utilisées pour former la calcite, mais en proportions différentes suivant le pH.

Enfin, comme nous l'avons vu lors des expériences de dégazage, le fractionnement va dépendre non plus de la vitesse de précipitation, mais de la température.

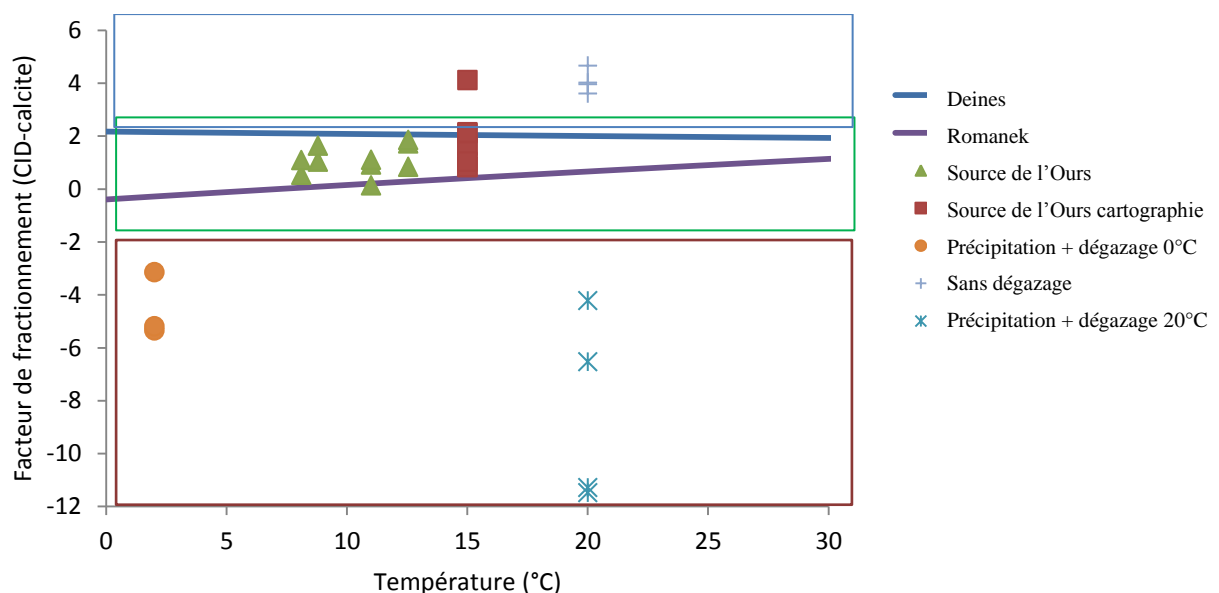


Figure IV-8 Facteur de fractionnement du carbone 13 calcite-CID en fonction de la température. Les rectangles représentent les différents pH. Le rectangle rouge correspond à un pH compris entre 5 et 6,2, le rectangle vert entre 7 et 7,8 et le rectangle bleu, pH de 8,7.

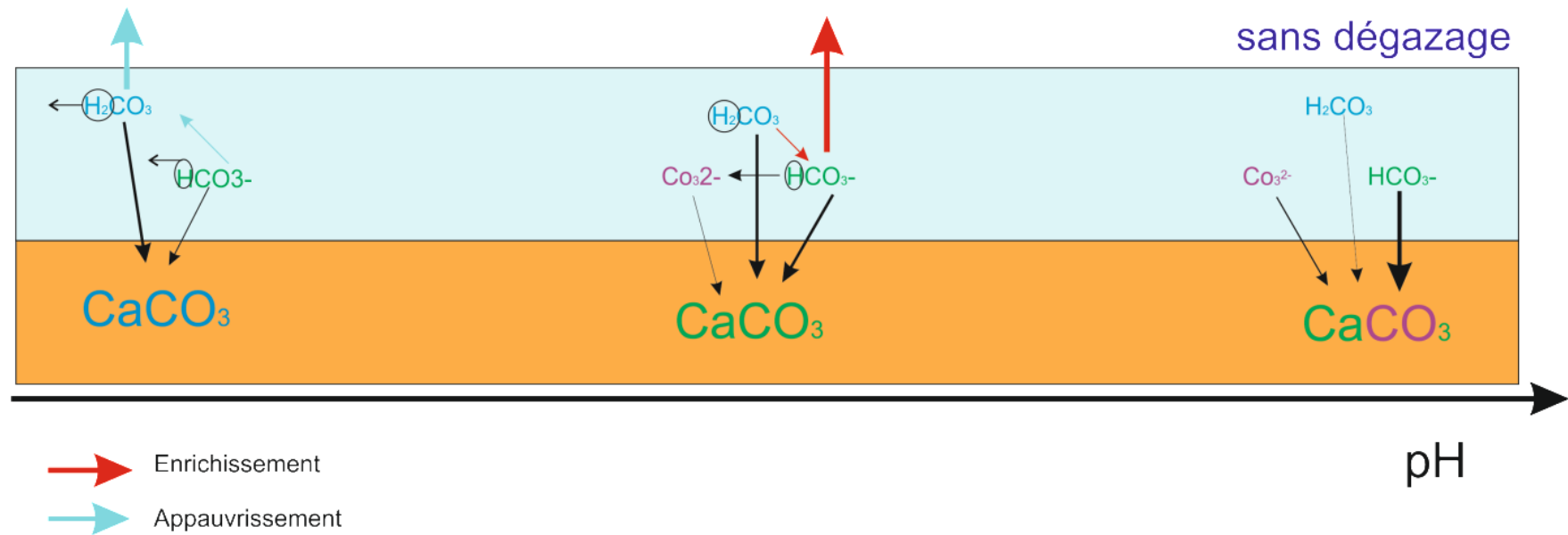


Figure IV-9 Schéma récapitulatif des mécanismes de précipitation pour les espèces de carbone portant le carbone 13. La taille des flèches noire est proportionnelle à la quantité de l'espèce incorporée.

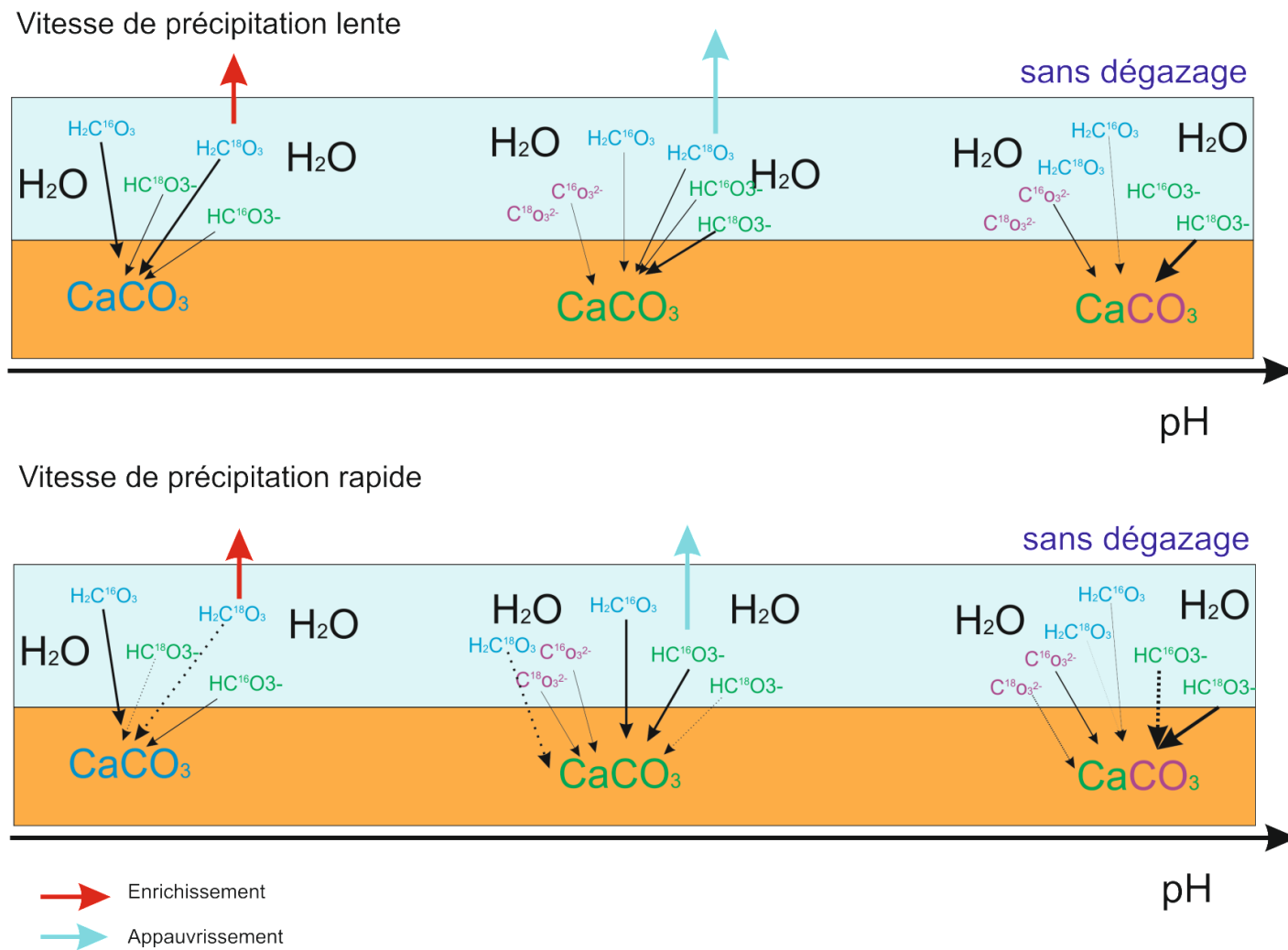


Figure IV-10 Schéma des processus liés à l'oxygène pour deux vitesses de précipitation.

## IV.2 Application aux travertins fossiles

### IV.2.1 Rappel des précédentes conclusions.

Pour cette étude, les connaissances sur la carotte prélevée en 2008 et sur laquelle une datation ainsi que des analyses en isotopes stables avaient été effectuées, ont été complétées (Chapitre 1). Des prélèvements pour analyses isotopiques avaient été faits le long de cette carotte tous les trois à 5 cm. A l'aide de l'oxygène-18, des températures ont été calculées et les écarts entre température mesurées et calculées étaient moins importants avec l'utilisation de l'équation de Coplen (2007) que ceux avec les températures calculées à l'aide de l'équation de O'Neil et coauteurs (1977). Pourtant validée sur le récent, cette équation ne permet pas une totale correspondance entre les températures mesurées et calculées pour les périodes plus anciennes. Les hypothèses émises pour expliquer ce décalage étaient (i) le fractionnement non à l'équilibre lors des fortes températures, et/ou (ii) une quantité d'échantillon prélevée trop importante (Chapitre 1, Annexe 2).

Concernant le  $^{13}\text{C}$ , un facteur de Rayleigh a pu être recalculé, correspondant à la quantité de carbone extraite du système à chaque pas de temps. Cette évolution est corrélée à des paramètres environnementaux décrivant l'évolution des précipitations et donc peut être positivement corrélée au système atmosphérique à plus grande échelle telle que la NAO (cf. Chapitre 1). Pour finir, nous avons émis l'hypothèse que la fluctuation du taux de précipitation était dû principalement aux variations d'écoulement et de température *in-situ*. En effet, les taux de précipitation étaient importants lors des fortes chaleurs.

Cette partie permettra, avec un échantillonnage affiné, de confirmer les résultats obtenus dans le chapitre 3. Pour cela, l'effet du taux de précipitation sur la signature isotopique sera déterminé. Les deux signaux (oxygène-18 et carbone-13) seront comparés et des zones de corrélation avec la NAO seront mises en exergue. Enfin, des calculs de température ainsi que des calculs de pH seront de nouveau effectués, avec les trois équations définies dans le chapitre 3, afin de faire ressortir les zones où le facteur de fractionnement est le plus important.

## IV.2.2 Taux de précipitation et signature isotopique

### IV.2.2.1 Hypothèse du taux de précipitation-lien avec l'hydrodynamique

Les forts taux de précipitation se retrouvent pour les températures les plus importantes. En général, le gel va faire que les taux de précipitation vont être plus faibles. Cependant, les variations de hauteurs d'eau ou de ligne d'écoulement sur un même point ne sont pas directement dépendantes des températures. Il n'est donc pas possible de lier les variations de températures aux variations de hauteur d'eau. En fait, ces variations de morphologie de site ont un impact plus important sur la vitesse de précipitation que la température elle-même. Ce taux de précipitation va donc être très variable au cours du temps, au vu de la variabilité de tous les paramètres mis en jeu. La signature isotopique des carbonates mesurée/enregistrée dans une carotte sera donc également dépendante de la variation de température et des conditions hydrodynamiques et, par conséquent, du taux de précipitation. Les modèles utilisés dans notre étude confirment que le taux de précipitation est plus important pour les débits importants, et que la température a également un impact positif sur ce taux de précipitation.

### IV.2.2.2 Impact du taux de précipitation sur la signature isotopique

Nous avons émis l'hypothèse dans le chapitre 1 que, lorsque la température est élevée, le taux de précipitation est plus important, ce qui a été vérifié dans le chapitre 3, sur les dépôts récents. De ce fait, pour un échantillon qui précipite sur plusieurs semaines, la température élevée devient dominante lors de l'enregistrement de la signature isotopique.

A l'aide des calculs de taux de précipitation effectués en IV.1, les valeurs journalières de ces taux de précipitation obtenus, ont été pondérées d'une part, par la teneur en carbone 13 du CID et d'autre part, par la teneur en oxygène 18 de l'eau. Le facteur de fractionnement a ensuite été calculé pour chaque pas de température journalière suivant les équations de Mook (1974) et de Coplen (2007), et a permis d'obtenir une valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  ou  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite ( $10^3 \ln \alpha_{\text{calcite-eau/CID}} + \delta_{\text{eau/CID}} = \delta_{\text{calcite}}$ ).

Dans une dernière étape, la pondération à l'échelle annuelle des signatures isotopiques des travertins a été comparée à la valeur isotopique de la calcite obtenue avec la moyenne des températures annuelles (facteur de fractionnement calculé avec la température moyenne de 12°C) toujours calculée avec les équations de Mook (1974) et Coplen (2007). La signature en carbone-13 obtenue par pondération des températures est surestimée par rapport à celle calculée avec la moyenne alors qu'elle est sous-estimée pour l'oxygène-18. Le  $\delta^{13}\text{C}$  de la

calcite calculé, pondéré par les taux de précipitation (donne une moyenne de ce taux et sur quel temps) et en considérant une teneur constante en  $^{13}\text{C}$  pour  $\text{HCO}_3^-$  de 4‰, indique une valeur de 5,02 ‰ tandis que la valeur obtenue est de 5,23 lorsque le  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcite est calculé pour chaque jour et pondéré par le taux de précipitation.

Sur une année, il peut donc se produire un déplacement de la signature isotopique (vers l'enrichissement pour le carbone-13 et vers l'appauvrissement pour l'oxygène-18) en raison des forts taux de précipitation liés aux périodes de températures élevées. Cependant, cet enrichissement/appauvrissement reste faible et, sur une moyenne de 2 à 6 mois, ne devrait pas impacter significativement la signature des travertins. Il existe donc un effet sensible du taux de précipitation sur la signature isotopique enregistrée dans les travertins. De plus, cet effet pourra devenir significatif si l'on considère que le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ , considéré comme constant dans les calculs précédents, est en fait variable dans le temps accentuant ainsi l'effet saisonnier.

### IV.2.3 Evolution isotopique

#### IV.2.3.1 Nouvel échantillonnage : impact de la quantité de calcite analysée

Afin d'étudier la résolution de la variabilité de la signature isotopique mais également l'impact de la quantité de carotte prélevée sur les calculs de température, nous avons choisi d'effectuer un échantillonnage complémentaire de la carotte à un pas beaucoup plus resserré, soit tous les 0,5 cm, pas correspondant à des variations de l'ordre du mois (Chapitre 1, Annexe 6). Puisque les sédiments se sont contractés sous l'effet de l'assèchement, nous avons dû prendre des repères sur les photos précédentes pour recalculer une profondeur et pour pouvoir la comparer aux prélèvements précédents. Dans le cas de spéléothèmes ou d'autres dépôts carbonatés, les laminations sont visibles et il y a très souvent une alternance entre lamines sombres et lamines claires. Dans le cas de la source de l'Ours, les zones laminées de la séquence sédimentaires ne montrent pas d'alternance aussi visible. Il est donc important de déterminer la résolution de la variation des isotopes stables.

Des différences notables avec l'échantillonnage précédent (Figure IV-11) sont visibles, avec un «spectre» beaucoup moins plat pour le nouvel échantillonnage. La quantité de calcite ainsi analysée va avoir un impact sur le résultat final. Pour le précédent échantillonnage la quantité était importante, le temps intégré relativement long et nous avons donc une moyenne de périodes froides et chaudes, sans tendances claires.

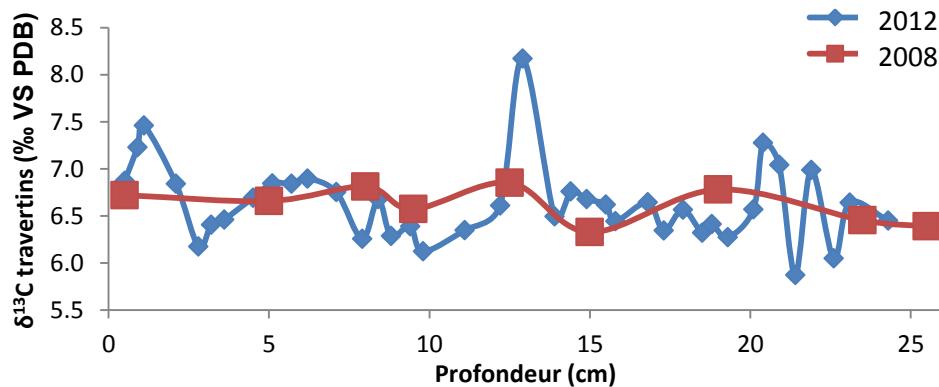


Figure IV-11 Comparaison des résultats obtenus lors de l'échantillonnage de la carotte en 2010 (courbe rouge) et de l'échantillonnage plus resserré de 2012 (courbe bleue).

#### IV.2.3.2 Evolution le long d'une lamine : variabilité et résolution

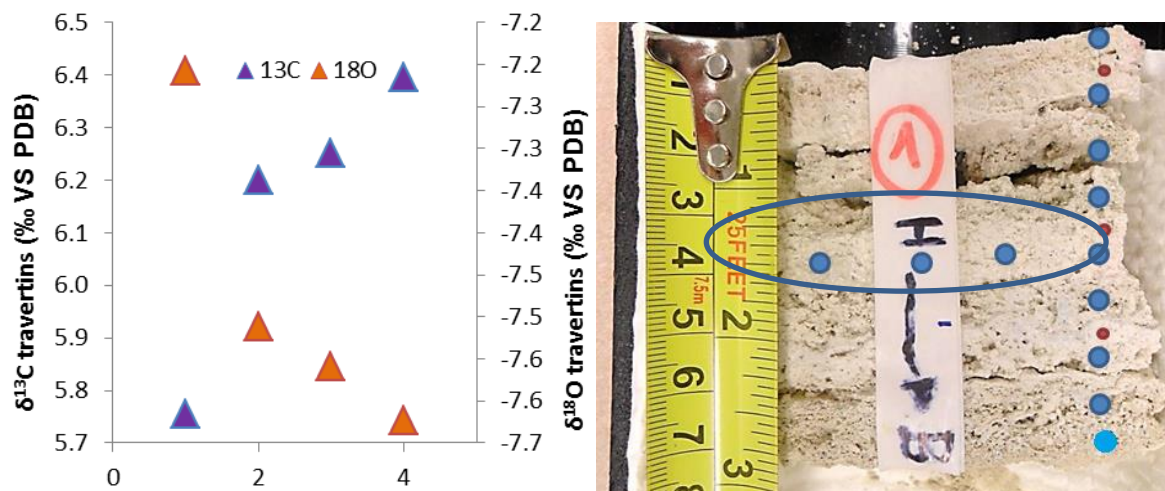


Figure IV-12 Evolution isotopique le long d'une couche homogène, entourée en bleue sur la figure de droite. L'évolution se fait de la droite vers la gauche de la photo.

Pour constater et encadrer l'évolution de la signature isotopique d'un point de vue latéral (quelque cm), une lamine visible a été échantillonnée à plusieurs endroits (Figure IV-12). L'analyse de cette lamine permet de montrer une variabilité isotopique certaine, un même niveau pouvant enregistrer des gammes de température et de pH notables. Cependant, les variations observées ici ne représentent que des variations de l'ordre de 0,2% à 0,5%. Et

même si pour l'oxygène-18, cette gamme ne correspond qu'à une variation de seulement quelque degré, elles seront cependant importantes à prendre en compte dans le cas de reconstitutions fines. Un niveau qui semble homogène peut, en fait, représenter un temps de précipitation important. La résolution de reconstitution des environnements de dépôt est donc probablement plus bi-annuelle qu'annuelle.

#### IV.2.3.3 Comparaison des signaux en isotopes stables

La comparaison des signaux permet de mettre en avant les différentes influences sur chaque isotope. En effet, la question est de savoir si le carbone-13 est seulement influencé par le pH où s'il y a un lien avec la température et si, avec ce nouvel échantillonnage, il est possible de calculer des températures plus précises.

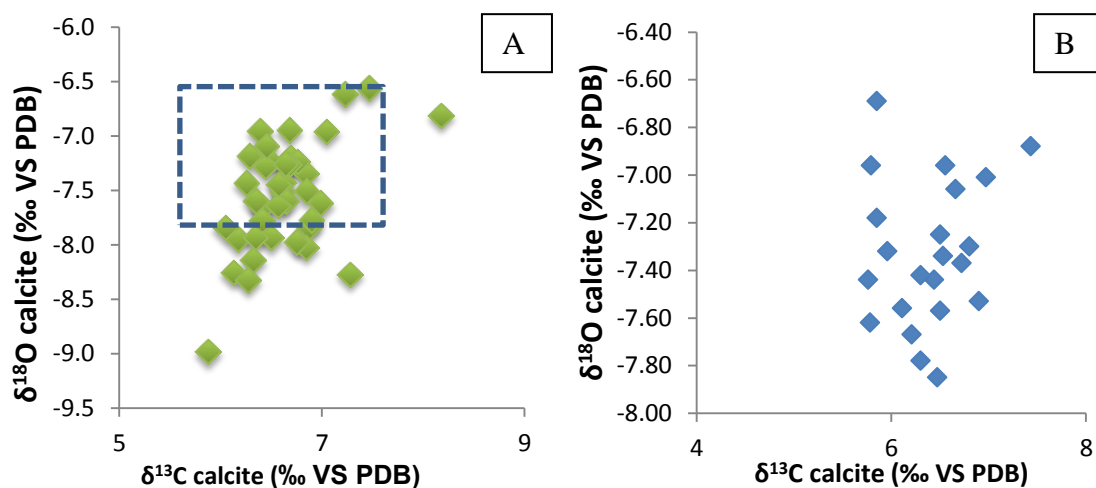


Figure IV-13 A. Relation  $\delta^{18}\text{O}$  VS.  $\delta^{13}\text{C}$  au sein de la carotte, le rectangle pointillé correspond à la gamme de variation des travertins récents. B. Relation  $\delta^{18}\text{O}$  VS.  $\delta^{13}\text{C}$  pour les travertins récents de la source de l'Ours.

La comparaison des signaux obtenus pour l'oxygène-18 et pour le carbone-13 sur la Figure IV-13, montre une variabilité certaine au cours du temps, variabilité d'ailleurs plus importante pour l'oxygène 18. Là aussi, en observant ces deux courbes, il semble que la signature de ces isotopes ne soit pas régie par les mêmes processus. Sur un graphique carbone-13 vs oxygène-18, il n'existe qu'une très faible corrélation positive. Cette tendance est inverse de celle obtenue sur les échantillons récents (Figure IV-13-B). La plus faible variabilité du carbone-13 peut être expliquée par sa légère thermodépendance du facteur de fractionnement du carbone-13 entre le CID et la calcite. Toutefois, cette variabilité va principalement être liée au pH, lui-



même montrant moins de variabilité que la température en un point donné. Concernant l'oxygène-18, les facteurs principaux de variation d'un échantillon à l'autre vont être tout d'abord la température –pour la gamme de 2°C à 10°C– puis le taux de précipitation. A noter, qu'il n'y a aucune corrélation de la signature en oxygène-18 de la calcite avec le pH.

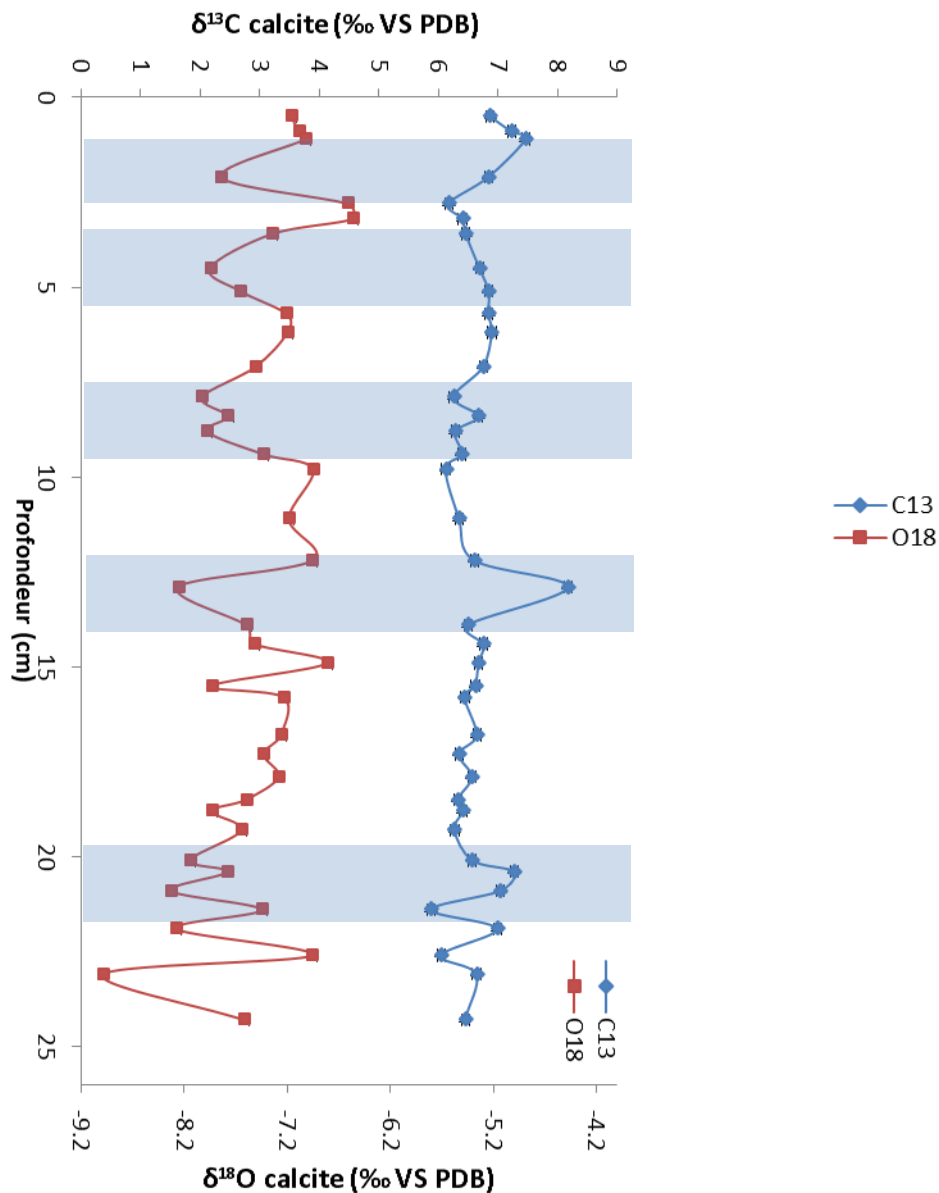


Figure IV-14 Evolution isotopique du carbone 13 et de l'oxygène 18 dans les 24 premiers cm de la carotte, avec un échantillonnage tous les 0.5 cm.

Pour mettre en lumière les zones de corrélations positives et celles où les signaux sont anti-corrélés, nous avons calculé un coefficient de corrélation entre l'oxygène-18 et le carbone-13,

sur l'entièreté de la série. La valeur obtenue de 0,5 signifie que la corrélation est positive entre les deux séries mais qu'elle n'est pas très importante, ce que nous observons graphiquement (Figure IV-14).

Nous avons ensuite calculé l'écart-type entre les deux séries isotopiques, pour voir les zones où les corrélations étaient les plus fortes (fort écart-type = signaux anti-corrélés). Cet écart-type est variable autour d'une moyenne égale à 7,1 (Figure IV-15). Ces variations confirment là aussi, que les deux isotopes ne sont pas toujours influencés par les mêmes processus. Lorsque l'écart-type est important entre les deux séries, cela signifie que la teneur en carbone-13 des niveaux de travertins est plus influencée par la température, car l'oxygène-18 va être dépendant de ces variations de températures (aucune relation  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  pH, sur la source de l'Ours). De plus, le taux de précipitation est très important.

A contrario, la corrélation positive des séries signifie que la teneur en carbone-13 ne va pas être corrélée avec la température, mais que le pH est le facteur dominant. Ceci peut être décrit (i) via le processus d'enrichissement du carbone-13 du CID, qui montre une relation linéaire en relation avec le changement de l'espèce majoritaire en solution, ou (ii) cela peut signifier que l'oxygène 18 va être peu corrélé avec la température mais également avec le pH.

#### *Lien avec les reconstitutions environnementales*

Si nous comparons les variations de l'écart type avec le signal de la NAO, nous voyons que, pour un écart type important, l'écart entre les deux chroniques est également faible (Figure IV-15). Ceci indique que l'écart entre la température et le carbone-13 est plus faible et correspond aux périodes où le signal NAO est positif ou dans une phase croissante.

Comme nous l'avons vu précédemment, dans l'article du chapitre 1, l'indice NAO est utilisé pour caractériser la phase de l'oscillation Nord Atlantique et il correspond à la différence de pression atmosphérique de surface entre les Açores et l'Islande. Cet indice est calculé en hiver (différence de pression maximale) et montre une forte variabilité interannuelle. Lorsque la NAO est en phase positive, les températures sont, en moyenne, plus élevées en Europe et de ce fait, l'impact sur les teneurs en carbone-13 des travertins va être plus important. Cependant, la corrélation entre les signaux (Figure IV-15) n'est pas significative. Vu que le massif Central est localisé à mi-distance entre les deux centres dépressionnaires influençant

les scénarii météorologiques de la région (Cassou, 2004), il se peut que l'influence de la NAO positive ne soit pas toujours visible sur l'enregistrement du carbone-13.

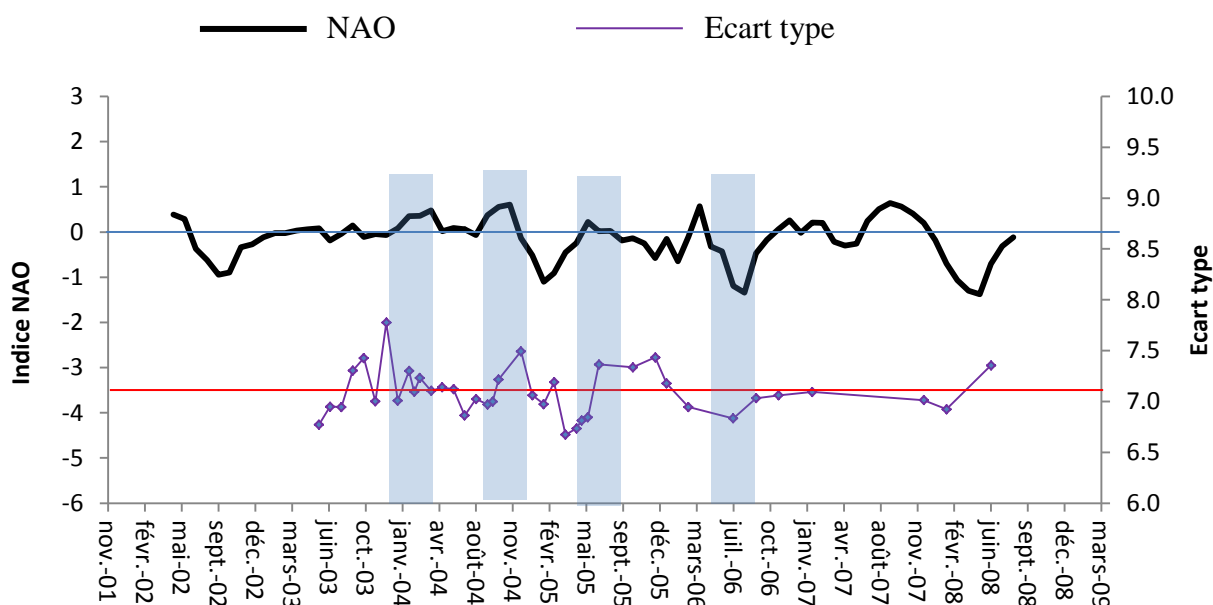


Figure IV-15 Comparaison de l'écart type (courbe mauve) avec le coefficient NAO (courbe noire).

#### IV.2.3.4 Comparaison entre température mesurée et température calculée.

Considérant les données obtenues sur les travertins récents, nous avons vu que (i) pour des faibles températures, les facteurs de fractionnement calculés correspondaient aux facteurs de fractionnement définis par Coplen (2007), et que (ii) lors des prélèvements intégrant de longues périodes de temps et pour des températures élevées, les facteurs de fractionnement étaient plus importants que ceux déterminés par Coplen (2007).

Si nous recalculons les températures à partir des teneurs en  $^{18}\text{O}$  de la séquence sédimentaire à l'aide l'équation de Coplen (2007) et que nous les comparons aux températures mesurées, nous voyons que la gamme de variation de ces températures calculées est restreinte, entre 6 et 18°C, alors que les températures journalières actuellement enregistrées à Aulnat varient de 1 à 20°C (Figure IV-16).

Toutefois, les températures calculées par Coplen s'intègrent alors dans une moyenne de température. Cette observation, ainsi que les calculs de températures qui ne couvrent que la

moyenne des températures mesurées et non les températures extrêmes, indique l'effet de deux processus :

- (i) Pour les faibles températures, cela prouve que la rééquilibration de la température de l'eau avec la température atmosphérique n'est pas totale et que lorsque les températures deviennent vraiment trop faibles, avec possibilité de gel, la précipitation n'a pas lieu ;
- (ii) Pour les températures les plus importantes pour lesquelles se produit un éloignement de la droite d'équilibre de Coplen (2007), les températures enregistrées sont plus faibles que celles mesurées.

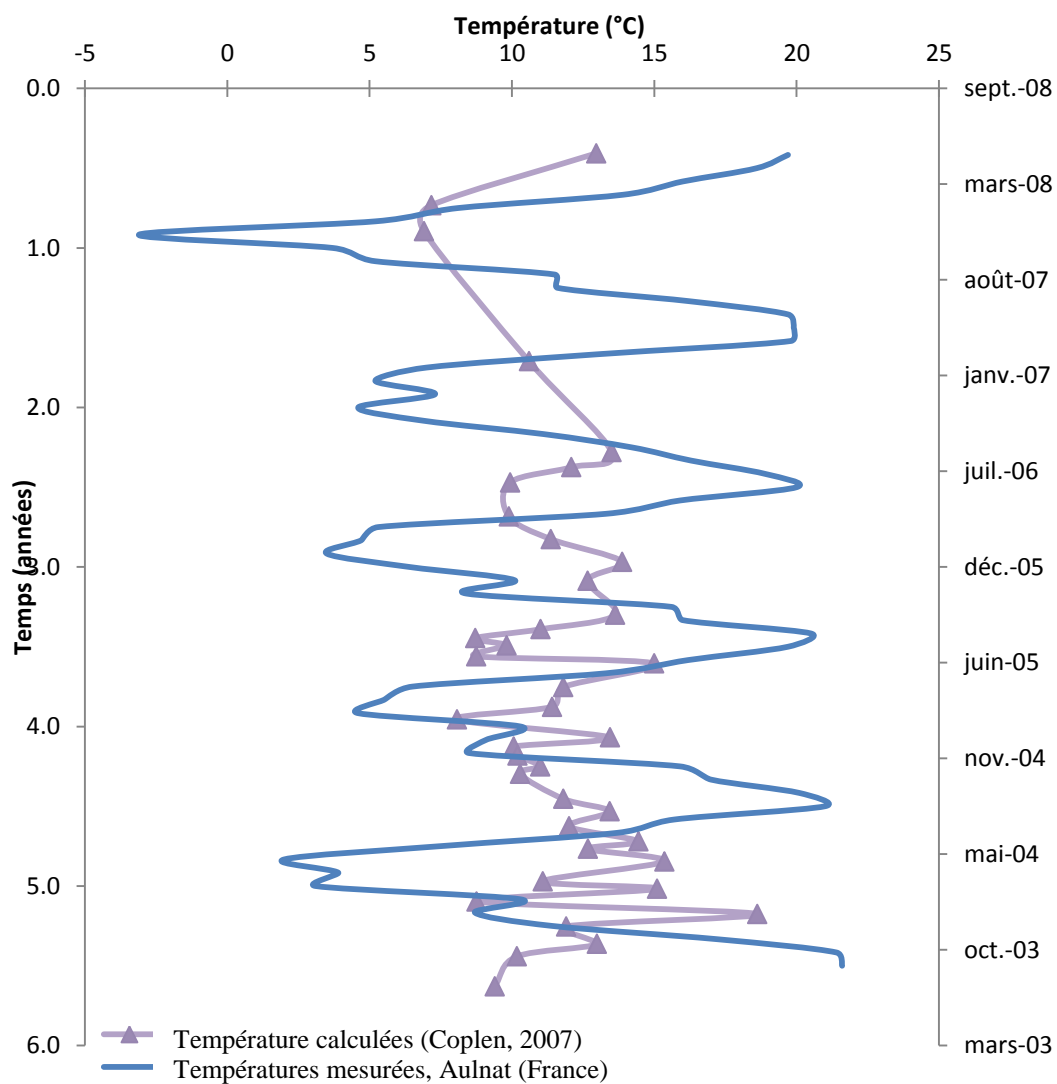


Figure IV-16 Comparaison températures calculées, température mesurées.

Les données obtenues sur la carotte sont bien en accord avec celles obtenues à partir des échantillons déposés sur les plaques de plexiglas. Pour les températures importantes, les calculs vont donner des températures sous-estimées et pour les faibles températures, celles-ci vont être surestimées : soit il n'y a pas d'équilibre thermique (eau/températures extérieures) soit la précipitation n'a pas lieu. De plus, ces résultats confirment que le pas d'échantillonnage et la quantité d'échantillon analysée sont primordiaux.

Enfin, il est possible d'utiliser l'équation définie par Beck (2005) qui définit la relation entre le facteur de fractionnement calcite- $\text{HCO}_3^-$  et la température, pour calculer les valeurs de températures supérieures à 14°C. Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, pour des températures élevées, le facteur de fractionnement s'approche de celui déterminé par Beck en 2005.

Le décalage observé (Figure IV-16) pour les profondeurs importantes, *i.e.* au-delà de août 2004, peut-être dû au fait que les erreurs sur les datations sont de l'ordre de six mois alors que notre pas d'échantillonnage intègre des intervalles de temps beaucoup plus faibles. Ceci s'applique également pour le pas des températures mesurées qui est mensuel alors que, dans certain cas, il faudrait un pas d'échantillonnage journalier ou sur 15 jours. Pour finir, ce décalage peut aussi être expliqué par le fait que l'oxygène-18 est aussi régit par des processus de cinétique, ce qui va légèrement modifier la signature isotopique.

#### IV.2.4 Calcul des pH

Ces calculs ont été réalisés afin de faire ressortir les zones de la carotte où le facteur de fractionnement est le plus élevé et aussi afin de montrer que ces zones correspondent bien aux zones où les signaux isotopiques sont anti-corrélés.

En se basant sur les équations liant les teneurs en carbone-13 du CID et le pH (équations présentées ci-dessous) et à l'aide des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  obtenues sur les sédiments de la carotte, un pH correspondant au pH de dépôt a été recalculé. Pour cela, nous avons recalculé le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  en prenant en compte un facteur de fractionnement moyen de 1, bien que nous ayons vu que, sur le site de la source de l'Ours, ce facteur de fractionnement variait entre 0,14 et 2,14 (cf. chapitre 3; Figure IV-18).

Les pH ont été calculés à l'aide des trois équations suivantes :

- 1)  $\text{pH} = 0.33\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} + 6,21$  (courbe mauve)
- 2)  $\text{pH} = 0.28\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} + 6,15$  (courbe verte)
- 3)  $\text{pH} = 0.334\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} + 6,13$  (courbe rouge)

Ils sont d'un ordre de grandeur logique (entre 7,6 et 8,6). Toutefois, d'après les différentes cartographies (cf. chapitre 3), les pH n'excèdent jamais 8 sur le site de la source et, au vu de la localisation du carottage relativement en amont par rapport à l'exutoire (Figure IV-17), ces pH devraient être bien moindres (inférieur à 7.8, valeur maximale mesurée en limite aval de la zone de sédimentation). Les zones où le pH recalculé est important correspondent donc à des zones où le facteur de fractionnement devrait être plus important que celui utilisé pour les calculs (=1). Ainsi, ces zones nous indiquent des périodes où la température était sans doute plus élevée et que l'activité biologique devait être dominante.



Figure IV-17 Localisation de l'échantillonnage de la carotte en 2008.

Pour déterminer les différences de pH en fonction des différences de facteur de fractionnement, un facteur de 2 a été utilisé. Ce nouveau calcul donne des valeurs bien moindre et plus en adéquation (dans le cas des pH plus importants) avec les valeurs obtenues sur le site.

Les zones encadrées sur la Figure IV-18 sont les zones pour lesquelles la température va également contrôler le carbone-13 et correspondent aux zones anti-corrélées avec l'oxygène-18 (Figure IV-18), qui correspondent aux périodes estivales.

Enfin, il existe toujours un décalage entre les valeurs calculées et celles observées. Ceci laisse supposer que les facteurs de fractionnement déterminés devraient être plus importants, sans doute en relation avec les effets de l'activité biologique qui vont capter préférentiellement le carbone-12 et donc enrichir les travertins en carbone-13. C'est probablement cet effet qui est visible lors des phases de NAO positive, phases pendant lesquelles la quantité de matière organique qui se développe est classiquement plus importante.

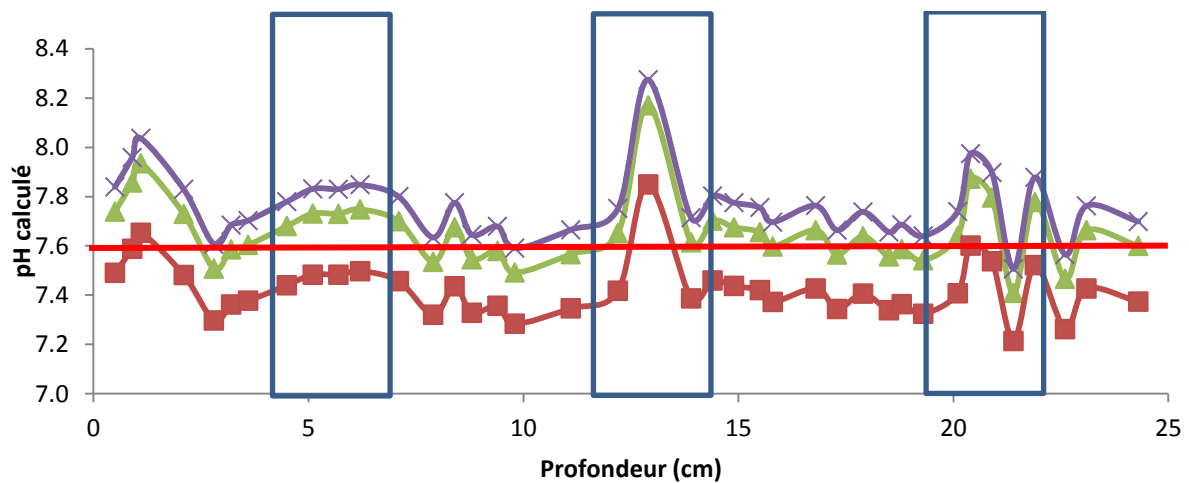


Figure IV-18 Calcul des pH avec les valeurs de carbone 13 et deux facteurs de fractionnement différents.

### IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'évolution de la chimie de la source de l'Ours peut être modélisée par une équation de dégazage couplée à une équation de précipitation définie par Plummer (1978) et modifiée en ajustant un paramètre de « forme »  $A/V$ . Ce paramètre, essentiel nous a permis de caler les modèles. D'autres modèles ont été testés et il est apparu que celui de Plummer (1978) était le plus pertinent.

Ces modèles ont permis (i) de confirmer la variabilité importante des débits et hauteurs d'eau sur un petit laps de temps sur le site de la source de l'Ours et (ii) de montrer que ces paramètres de forme sont le principal facteur contrôlant la vitesse de précipitation et donc de l'incorporation des différents éléments. En conclusion, cela valide le fait que, lorsque le débit est plus important, le taux de précipitation l'est également.

Pour vérifier la validité du modèle de Plummer, il faudrait comparer les paramètres mesurés aux paramètres calculés avec un test statistique.

Par établissement des processus de précipitation des travertins liant les outils de l'hydrochimie à ceux de l'isotopie, nous avons mis en évidence que :

- ✓ la signature isotopique est clairement contrôlée par les mécanismes de dégazage ainsi que par le taux de précipitation, lui-même fortement lié à l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite de la solution initiale ;
- ✓ la calcite précipite, dès sa nucléation, à parti des trois formes de carbone inorganique dissous (CID).

Concernant la séquence sédimentaire, un échantillonnage à pas resserré a été effectué : les résultats des mesures isotopiques du carbone-13 et de l'oxygène-18 des carbonates montrent une grande variabilité, avec des périodes de corrélation (respectivement anti-corrélation) bien définies. Nous avons montré que les phases d'anti-corrélation entre ces deux signatures isotopiques indiquaient que le carbone-13 est corrélé avec la température. De plus, nous avons également mis en évidence que les zones d'anti-corrélation maximales sont liées à des phases positives de la NAO et sont caractérisées par des températures en moyenne plus élevées. Dans ce cas, le carbone-13 des carbonates fossiles va voir sa dépendance à la température augmentée, sans doute en raison d'une recrudescence de l'activité biologique pendant ces périodes. Pour finir, le calcul des températures à l'aide de l'équation de Coplen (2007) permet d'obtenir des températures de précipitation moyennes.





## v. Conclusion générale

---

## V.1 Conclusion de l'étude

Etudiés depuis de nombreuses années (Chafetz and Folk, 1984; Demeny et al., 2010; Kele et al., 2008; Kele et al., 2011; Pentecost, 2005; Sun et al., 2014a; Yan et al., 2012), les travertins sont de bons enregistreurs des variations hydroclimatiques. Toutefois, certaines interrogations concernant les mécanismes de formation de ces dépôts demeurent. C'est donc pour tenter à la fois (i) de répondre aux questionnements sur les processus hydrogéochimiques mis en jeu lors de la précipitation des travertins, en lien avec l'interprétation des données enregistrées dans ces dépôts, et (ii) de déterminer l'impact des changements environnementaux sur la ressource en eau souterraine, que le présent travail de recherche a été initié.

Ce travail a débuté par l'étude d'une carotte de travertins de 80 cm prélevée sur le site spécifique de la source de l'Ours dont les variations de débit reflètent directement les variations de la recharge. Des datations des dépôts, effectuée avec la méthode  $^{212}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ , nous a fourni une échelle de temps de l'ordre de 16 ans pour l'ensemble de la carotte. Par comparaison avec les données climatologiques actuelles, les variations du taux d'accumulation des travertins ont pu être corrélées aux différences de température. Les teneurs en isotopes stables de l'oxygène et du carbone ont également été déterminées. Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  n'ont pas permis de mettre en évidence un calcul de température précis, et ce, malgré les résultats obtenus sur des dépôts actuels qui indiquaient la possibilité d'utiliser la droite de Coplen (2007) pour recalculer les températures. Le non-équilibre isotopique au moment de la précipitation des travertins a alors été mis en avant, à l'instar de nombreux auteurs (Kele et al., 2008; Kele et al., 2011; Sun et al., 2014a; Yan et al., 2012). Concernant le carbone 13, une fonction de Rayleigh a été calculée et une corrélation a été déterminée entre cette fonction de Rayleigh et l'indice NAO. Les questions essentielles ont donc été de savoir pourquoi cette corrélation était exprimée et quels étaient les facteurs (pH, température) qui contrôlaient la signature en carbone 13 dans ces travertins.

Pour répondre à ces questions, i.e. détermination des mécanismes qui contrôlent la précipitation des travertins et définition de modèles qui permettent de comprendre ces mécanismes, une série de modélisations a été réalisée avec le logiciel PHREEQC (Appelo and Postma 2005). Ces modélisations ont été réalisées avec deux équations différentes, la première permettant la modélisation de l'évolution du système calco-carbonique lors d'un dégazage, et la seconde (définie par Plummer en 1978) décrivant l'évolution du système calco-carbonique au moment de la précipitation.

Dans un premier temps, le dégazage, facteur important du contrôle de la précipitation des travertins, a été isolé de la précipitation. Dans un second temps, les deux processus de dégazage et précipitation ont été considérés ensemble.

#### a- Processus de dégazage seul

Ces modèles ont permis de montrer (i) que la température n'était pas le principal facteur contrôlant l'évolution du pH et du CID, et (ii) que l'évolution du système calco-carbonique n'était contrôlée ni par la vitesse de dégazage ni par la  $p\text{CO}_2$  mais principalement par la valeur de CID de la solution initiale ainsi que par la force ionique. D'un point de vue chimique, ces conclusions de modélisations ont été confirmées par des expériences innovantes effectuées en laboratoire et selon plusieurs protocoles, afin de cerner au mieux les conditions naturelles. Ces expérimentations ont été conduites sur de l'eau déminéralisée pour des pH faibles et neutres, puis sur des eaux minérales proches des eaux de la source de l'Ours (Badoit). Ces eaux ont été dégazées avec deux débits d'azote gazeux différents, ce qui a permis de mettre en évidence une rééquilibration instantanée du système calco-carbonique. Nous avons également montré qu'à faible pH, le  $\text{CO}_2$  aqueux était l'espèce principale de contrôle du dégazage et, qu'à partir d'un pH de 7,5, les ions bicarbonates contrôlaient les réactions. Il nous a donc été possible de simuler l'évolution de ce système (« modélisations expérimentales ») avec la première équation de dégazage utilisée précédemment pour l'établissement des modèles théoriques. Ces modèles expérimentaux ont permis de mettre en avant une constante  $k$ , dépendante de la surface d'échange avec l'azote gazeux mais aussi de la quantité d'ions en solution. L'évolution du système calco-carbonique va essentiellement dépendre de la diffusion de chaque espèce de CID dans la solution. D'un point de vue isotopique, l'équilibration du  $\delta^{13}\text{C}$  du CID au sein de la solution est plus lente que la mise en place de l'équilibre chimique et son évolution est dépendante du pH. Un facteur d'enrichissement du CID- $\text{CO}_{2\text{gazeux}}$ , également dépendant du pH, a pu être calculé. La valeur obtenue étant plus importante que celle du facteur à l'équilibre, nous avons ainsi déterminé un facteur de fractionnement cinétique. Toutefois, il est impossible de modéliser l'évolution isotopique du  $\delta^{13}\text{C}$  du CID par la diffusion des trois espèces carbonées en solution lorsque  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est majoritaire car c'est uniquement cet acide carbonique qui contrôle le dégazage d'un point de vue isotopique.

#### b- Dégazage et précipitation

D'autres expérimentations ont été menées pour se centrer sur les mécanismes de précipitation. Les premières expérimentations ont consisté à faire dégazer une eau saturée vis-à-vis de la

calcite sous différents débits d'azote et à différentes températures. Les évolutions des pH ont été modélisées avec l'équation de Plummer et une équation de dégazage. Malgré un écart relatif entre les taux de précipitation mesurés et simulés, cette modélisation a donnée des résultats satisfaisants, mettant en lumière (i) que seule la précipitation et non le dégazage était affectée par la température, et (ii) que le forçage du dégazage avec de l'azote gazeux favorise la surface d'échange avec les bulles de CO<sub>2</sub> gazeux plutôt qu'avec la calcite solide.

### c- Précipitation seule

Par des expérimentations spécifiques pour lesquelles il n'y a pas été fait de dégazage, nous avons montré que l'indice de saturation de la solution initiale, et non le taux de précipitation par seconde, avait un impact sur la quantité de calcite précipitée. En parallèle, le rapport d'activité «  $a\text{CO}_3^{2-}/a\text{Ca}^{2+}$  » va également avoir un impact important sur le taux de précipitation. D'un point de vue isotopique, le facteur de fractionnement en carbone 13 entre CID et calcite montre un lien important avec le pH et va également fluctuer en fonction des variations de fractions relatives entre la quantité de carbone extraite de la solution par le CO<sub>2</sub> et celle intégré dans la fraction solide. Pour l'oxygène 18, le dégazage va provoquer la précipitation d'une calcite appauvrie, tout comme l'augmentation du taux de précipitation.

Après ces trois étapes d'expérimentations, les résultats de l'étude *in-situ* sur les travertins de la source de l'Ours ont permis de mettre en évidence, et de quantifier pour certains, plusieurs processus :

- Une stabilité de la chimie de la source qui permet de se baser sur une composition donnée pour effectuer des reconstitutions paléoenvironnementales;
- Une variabilité importante de la lame d'eau qui entraîne des variations de l'évolution du système calco-carbonique;
- Des différences importantes de taux de précipitation entre l'été et l'hiver, ce qui produit des signatures en carbone 13 du CID différentes ;
- Une relation linéaire entre carbone 13 du CID et pH, relation qui diffère légèrement en fonction des conditions climatiques. Cet effet du pH est également enregistré par la signature en carbone 13 de la calcite;
- Des teneurs en oxygène 18 de la molécule d'eau stables spatialement (stabilité quelles que soient les lignes d'écoulements) et la possibilité de déterminer, via l'équation de

Coplen (2007), des températures précises mais dans des conditions bien définies : températures comprises entre 0°C et 10°C et e pour des pas de temps d'échantillonnage restreints.

- Un effet cinétique mis en évidence par la relation linéaire entre le facteur de fractionnement  $10^3 \ln \alpha_{\text{calcite-eau}}$  et le taux de précipitation.

A la question de savoir s'il est possible d'utiliser les isotopes stables (oxygène 18 et carbone 13) ainsi que l'évolution du système calco-carbonique pour faire des reconstitutions paléoenvironnementales, nous pouvons donner des premiers éléments de réponse suite à ce travail.

Dans le cas des eaux de la source de l'Ours et malgré les effets cinétiques impactant les teneurs en oxygène 18 lors de la précipitation des travertins pour des faibles températures, il est possible d'utiliser l'équation définie par Coplen (2007). En effet, si l'échantillonnage de la séquence sédimentaire est très fin, cette équation permet d'obtenir une température moyenne. En-dessous d'une température d'environ 2°C, la précipitation ne se produit pas et l'eau n'est jamais vraiment à l'équilibre d'un point vue température avec les conditions extérieures. En revanche, l'eau de la source peut atteindre des températures importantes pour lesquelles il est tout de même possible d'utiliser l'équation définie par Beck (2005) qui décrit le fractionnement entre les bicarbonates et l'eau. Toutefois, dans ce cas-là, ce sont les processus biologiques, via des biofilms algaires, qui vont être dominants et enrichir la calcite. La température calculée sera alors sous-estimée.

Les teneurs en carbone 13 vont quant à elles, être fortement liées au pH. Dans le cas de la source de l'Ours, il y a une relation linéaire entre le pH et le  $\delta^{13}\text{C}$  du CID et également entre le pH et le  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcite. Cependant, la détermination des facteurs de fractionnement CID-calcite a nécessité de considérer, individuellement, les facteurs de fractionnement entre la calcite et les trois espèces de carbone en solution, principalement avec les bicarbonates qui est l'espèce majoritaire). Bien que extrêmement variables, ces facteurs de fractionnement, contrairement à l'oxygène 18, ne semblent pas être soumis aux processus cinétiques. Enfin, s'ajoutent également les effets biologiques qui, provoquent un enrichissement de la signature isotopique de la calcite.

Enfin, nous avons montré que cet enrichissement, lié essentiellement aux températures importantes, pourrait permettre de corréler les phases isotopiques enrichies enregistrées dans les travertins de la source de l'Ours aux phases positives de l'indice de NAO, et ainsi de permettre des reconstitutions paléoenvironnementales en lien direct avec les variations du cycle de l'eau à l'échelle globale.

Pour finir, l'étude du système calco-carbonique pourrait être un bon outil, non pas pour les reconstitutions de température mais surtout pour les reconstitutions de hauteurs d'eau, grâce au modèle de Plummer (1978), qui est apparu comme étant le modèle le plus pertinent. Ce modèle a permis de définir des variations de hauteur d'eau et de lier ces hauteurs d'eau à un taux de précipitation. Il est en revanche impossible de connaître l'exactitude de ce modèle, car les hauteurs d'eau sur le site de la source sont très variables d'une semaine à une autre. Pour connaître la pertinence de ce modèle il faudrait en premier lieu faire une analyse statistique pour déterminer les écarts modèles et données. De plus, il reste maintenant à trouver le moyen d'étendre ce modèle sur des travertins fossiles. C'est la finesse de la lame d'eau, qui dans le cas de l'équilibre thermique est très utile, créée ces variations importantes de ligne d'écoulement. Dès qu'une couche suffisamment épaisse de travertins est formée, la ligne d'écoulement va varier.

La prochaine étape de ce travail devrait être de comprendre les effets de l'activité biologique sur l'enregistrement isotopique.

## **V.2 Les perspectives**

### **V.2.1 Les éléments traces**

Dans le cadre de cette recherche, nous avons initiés des collaborations avec l'Université de McGill et le prof. Vincent van Hinsberg. Cette collaboration avait pour but la compréhension des teneurs en éléments traces et des processus de leur intégration dans le réseau cristallin des travertins ainsi que l'interprétation de ces teneurs en terme de paléo-conditions de précipitation.

Les coefficients de partition pour les éléments tels que le Ca et le Mg, ainsi que pour les éléments traces tels que le Mn, le Sr, le Co et le Ba ont été calculés à partir d'expériences en laboratoire (Figure V-1). Les courbes de la Figure V-1 montrent l'augmentation du coefficient

de partition du Sr avec l'augmentation de la cinétique. A l'inverse de ce qui était attendu, tous les autres éléments étudiés présentent des coefficients de partition diminuant avec l'augmentation de la cinétique.

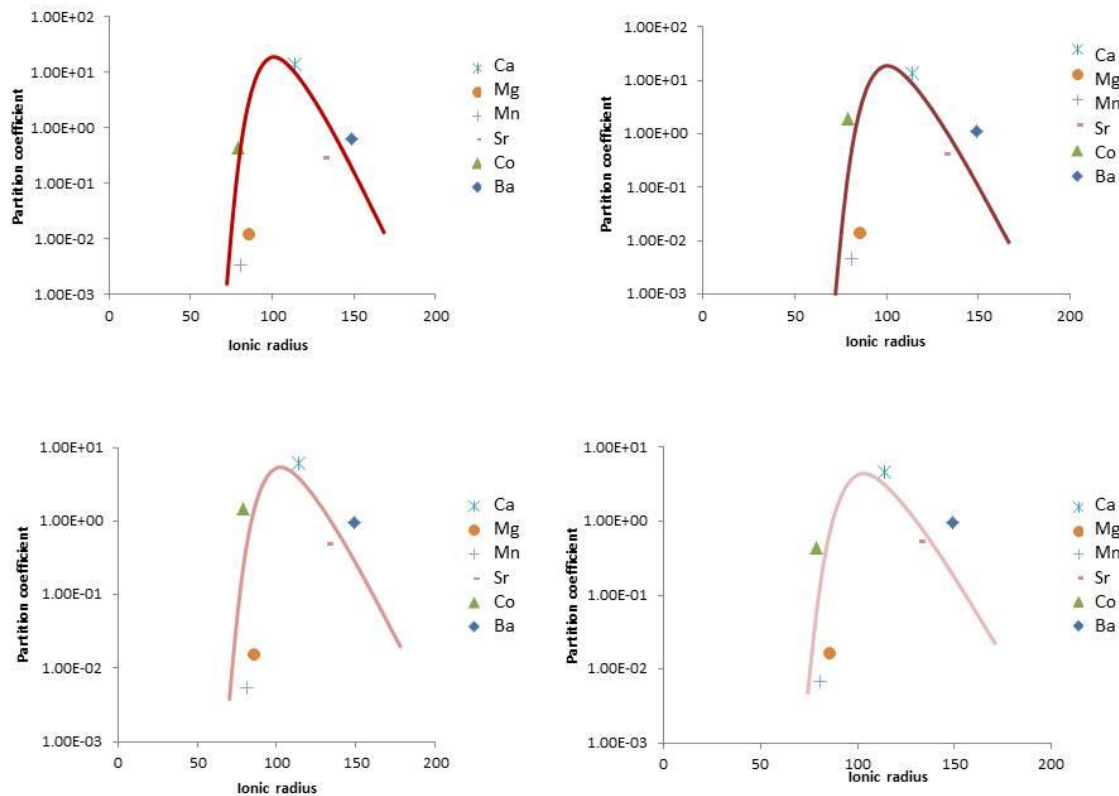


Figure V-1 Evolution des coefficients de partition en fonction de leur rayon ionique et de la cinétique. De A à D la cinétique diminue.

Les perspectives de cette étude sur les éléments traces seront donc de calibrer les courbes (équations) qui varient en fonction de la cinétique, par détermination de 3 paramètres :

- ✓  $D_0$ , coefficient de partition idéal/maximal,
- ✓  $E$ , coefficient d'élasticité qui détermine la forme de la courbe, et
- ✓  $r_0$ , rayon ionique idéal (correspondant au coefficient de partition idéal/maximal).

Ces courbes devront être calibrées à l'aide d'un logiciel type Matlab.

$$D_i = D_0 \exp \left( \frac{-4\pi E N_A \left( \frac{r_0}{2} r_i - r_i \right)^2 - \frac{1}{3} (r_0 - r_i)^3}{RT} \right)$$



A chaque cinétique (ou vitesse de précipitation), il existera une courbe de calibration unique. Il est aussi important de noter que la température n'a pas un impact très important sur les facteurs de partitionnement. Enfin, les premiers résultats que nous avons acquis lors des expérimentations effectuées dans des gammes de pH et de compositions de solution équivalentes, montrent qu'il n'y aura pas de correction de la spéciation à effectuer sur les valeurs obtenues. Il sera donc possible de comparer les courbes de calibration entre elles.

Ce travail, effectué en parallèle aux expérimentations et modélisations géochimiques présentées dans ce manuscrit, constitue une perspective intéressante pour améliorer la compréhension des processus de précipitation des travertins. Cette technique ne semble toutefois pas être idéale pour la source de l'Ours, au vu des valeurs des facteurs de partitionnement induites par les effets biologiques. Une voie de recherche pourrait être la mise en place de protocoles permettant d'éliminer la matière organique à la fois intrinsèque au réseau cristallin ainsi qu'au milieu de précipitation.

### **V.2.2 Impact de la biologie**

Comme nous venons de le voir, l'impact de la biologie est important sur le site de la source de l'Ours. Difficilement quantifiable, des techniques peuvent être cependant développées pour étudier les liens intrinsèques entre le réseau cristallin de la calcite et cette matière organique. Pour cela, nous pouvons proposer deux techniques :

-Traçage avec un élément lourd : des observations ont été effectuées au microscope à fluorescence et aucune trace de matière organique n'a été détectée. C'est donc la matière organique liée intrinsèquement au réseau cristallin qui est présente dans ces travertins. Pour tracer précisément cette matière organique, une technique de traçage avec des métaux lourds peut être employée. Cette méthode consiste à utiliser un élément lourd, tel que l'uranium, qui va se fixer sur la matière organique préférentiellement et ainsi, lors d'observations au microscope électronique à balayage, il sera possible de faire une cartographie de cet élément et de faire ressortir les zones organiques.

-Déformation réseau cristallin avec DRX : Cette technique a été utilisée par Di Benedetto en 2011. Elle consiste en l'étude précise des paramètres du réseau cristallin. Ces paramètres du réseau cristallins vont être modifiés lors des processus biologique. Il faut donc faire la

comparaison de ces paramètres entre les travertins et une calcite chimique. Il faut aussi faire attention à ce que ces variations ne correspondent pas à une substitution chimique.

Une troisième voie d'étude est celle des diatomées : les diatomées ont largement été étudiées dans les sédiments lacustres pour l'étude des environnements de dépôts (Owen et al., 2004; Owen et al., 2008).

### V.2.3 « Clumped isotopes ».

Une dernière voie de développement pour l'étude des processus de précipitation des travertins pourrait être de considérer la technique des « clumped isotopes ».

Cette méthode, par la suite, est basée sur le calcul du  $\Delta_{47}$  du  $\text{CO}_2$  qui correspond au calcul de l'excès ou du déficit des isotopologues de masse 47 par rapport à l'abondance attendue lors d'une distribution aléatoire de tous les isotopologues possibles (Eiler, 2007). Il est considéré que l'isotopologue doublement substitué du  $\text{CO}_2$  : produit par la digestion de l'acide phosphorique est proportionnel à la concentration des liens entre C13–O18 dans le réseau cristallin de la calcite.

Le principal avantage de cette méthode est qu'il n'est pas nécessaire de connaître la composition isotopique de l'eau initiale à partir de laquelle les travertins ont précipités pour interpréter les données paléoenvironnementales (Eiler, 2011; Ghosh et al., 2006). Certains auteurs ont utilisé cette méthode, non pas pour déterminer la température de formation des carbonates mais pour quantifier le fractionnement cinétique dans les spéléothèmes (Guo 2008). Toutefois, d'après Eiler en 2011, la technique des « clumped isotopes » est beaucoup moins bien comprise que d'autres méthodes et souffre de quelques faiblesses, notamment l'absence de calibration solide et l'occurrence d'effets cinétiques peu contraints.

Malgré des points à développer concernant les mécanismes d'insertion des isotopes et des éléments traces dans le réseau cristallin, mais aussi sur les liens entre biologie et précipitation, cette étude a tout de même permis d'obtenir des résultats pertinents en ce qui concerne l'utilisation : du système calco-carbonique, de l'oxygène 18 et du carbone 13 pour ce qui est des reconstitutions paléoenvironnementales à l'aide des travertins.



## VI. Liste des figures

Figure 1 Carte mondiale représentant l'état de stress des eaux souterraines ( <i>Le Monde-rapport ONU</i> ).....	15
Figure 2 Carte mondiale des variations de la recharge avec un scénario de changement climatique entre 2040 et 2071 (Döll, 2009) .....	16
Figure 3 Schéma des processus dominant lors de la précipitation des travertins. Les deux processus principaux sont le dégazage et la précipitation. Le dégazage va être fonction du débit de la source et de la température. La précipitation est fonction du dégazage .....	18
Figure I-1 Schéma simplifié de la précipitation des travertins. L'eau riche en $\text{CO}_2$ émerge, un déséquilibre se crée ce qui entraîne un dégazage important, d'où une augmentation du pH. Une fois que la sursaturation vis-à-vis de la calcite est atteinte, les travertins précipitent. Les figures proviennent de la source de l'Ours (Auvergne, France) .....	23
Figure I-2 Détail au microscope de travertins qui précipitent à partir d'anciens aqueducs romains, dans le Sud de la France (Benjelloun, 2012).....	26
Figure I-3 Schéma des fractionnements isotopiques se produisant au moment de la précipitation des travertins. En brun, la calcite, en bleu l'eau et en gris l'atmosphère.....	28
Figure I-4 Equilibre calco-carbonique (diagramme de Sillen). Evolution des trois espèces de carbone inorganique dissous en fonction du pH, à gauche en système ouvert, à droite en système fermé.....	30
Figure I-5 Processus d'évaporation -transport- condensation des masses nuageuses et rapports isotopiques (d'après Gal, 2005) .....	35
Figure I-6 Représentation schématique de l'enrichissement/appauvrissement relatif des trois espèces de carbone en solution et du $\text{CO}_2$ gazeux. L'enrichissement va dans le sens de la flèche. ....	38
Figure I-7 Evolution d'une réaction chimique d'un état « cinétique » transitionnel à un état d'équilibre stable où la consommation des réactifs est compensée par celle des produits. ....	39
Figure I-8 Répartition des coefficients de partition des cations en fonction de leur rayon ionique. Les répartitions sont différentes en fonction de la cinétique (courbe bleue à gauche) et de la valence des éléments (droite).....	42
Figure I-9 Comportement des cations ou des isotopes à proximité de la calcite, entre la solution et le solide, lors d'une précipitation cinétique. Le $K_d$ correspond au coefficient de partition. ....	43

Figure I-10 : Différents faciès de travertins (Okumura et al. 2013) et à droite diatomées au sein de travertins (Sun et al., 2014b) .....	46
Figure I-11 Geological map of the study site with the volcanic area oriented N-S on the West and the sedimentary Limagne plain on the East (Condomines (2006)) .....	51
Figure I-12 Pictures and schema of the study site. From the left to the right there is the emergence of the spring with direct precipitation of iron oxides due to oxic conditions. After 40 m the travertine starts to precipitate until an outlet. ....	52
Figure I-13 Stratigraphic log of the SO-08 core .....	53
Figure I-14 Age obtained from $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ method in function of the depth on the core. The error bars correspond to the error on the $^{210}\text{Pb}$ counting with the 1% on the ratio due to exponential evolution. ....	57
Figure I-15 Evolution of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of travertine (‰ vs VPDB) in fonction of time.....	58
Figure I-16 (A) The difference between measured age obtain with the $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ method and the calculated age with the linear trend compare to the variation of mean temperature. There is correlation between the high temperature and the high accumulation rate. The dashed line corresponds to the difference of measured ages and calculated one with a mean value of $5.5 \text{ cm.yr}^{-1}$ . And the black line is the mean temperature value measured in Aulnat (French Massif Central, Météo France). (B) The difference between measured ages obtained with the $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ method and the calculated age with the linear trend compare to the variation of mean rain. ....	61
Figure I-17 $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. SMOW), with the point sampled all along the flow path in december 2012, the Global Meteoric Water Line (black line) $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961) and the Local Meteoric Water line (dashed line) $\delta^2\text{H} = 7.9 \delta^{18}\text{O} + 7.3$ (Bertrand, 2009). ....	62
Figure I-18 Variation of calculated temperature with Coplen's equation (2007) and measured temperature in Aulnat (French Massif Central) in function of time. The dashed line corresponds to mean values.....	64
Figure I-19 Fractionation of oxygen isotopes between calcite and water vs. the measured water temperature. The data of Ours spring are close to the solid equilibrium line of Coplen (2007). The dashed equilibrium line is based on the equation of O'Neil and coauthors (1969) and the black line of Kim and O'Neil (1997).....	65
Figure I-20 $\delta^{13}\text{C}$ of travertine with the Rayleigh distillation associated correlate with the East Atlantic pattern (composant of the North Atlantic Oscillation) and the temperature in Aulnat (French Massif Central) vs. time. The bands are the climatic cycles of 3 or 5 years, the dashed lines correspond to the range mean. ....	67

Figure II-1 Représentation schématique de l'implication des deux constantes ou paramètres de calages $k$ (dégazage) et $A/V$ (précipitation). Les flèches représentent le processus mis en jeu et son importance relative. ....	75
Figure II-2 A. Modélisation de l'évolution du CID vs pH à différentes températures. B. Evolution de la $pCO_2$ en fonction du temps, à différentes températures. ....	77
Figure II-3 A. Evolution du facteur de fractionnement $CO_2$ -CID en fonction du pH. B. Evolution des différents facteurs de fractionnement du carbone 13 des espèces de CID en fonction de la température. ....	78
Figure II-4 Evolution CID en fonction du pH à gauche (A) l'évolution de la $pCO_2$ et à droite de la vitesse de dégazage (B). ....	79
Figure II-5 Variation CID VS pH pour deux valeurs de CID initial. ....	80
Figure II-6 A et B : évolution du CID en fonction du pH et du pH en fonction de l'IS calcite pour un IS de précipitation de 1,9 ; C et D : variation du CID en fonction du pH et du pH en fonction de l'indice de saturation, pour un IS de précipitation de 1,2. Pour tous ces graphiques, le rapport $A/V$ évolue de 40 à 400 ( $cm^{-1}$ ). Les variations de couleurs correspondent aux différents rapports $A/V$ modélisés. ....	82
Figure II-7 A. Variation de la concentration $[Ca^{2+}]$ en fonction du pH. B. Variation du pH en fonction de l'IS de la calcite. Ces variations sont observées pour trois températures différentes. ....	84
Figure II-8 A. Variation du $[Ca^{2+}]$ en fonction du pH avec deux indices de précipitation différents. B. Variation de $[Ca^{2+}]$ en fonction du pH pour différents indices de saturation de début de précipitation. C. Variations du CID en fonction du pH avec différents indices de saturations initiaux. ....	85
Figure II-9 Variation de la vitesse de dégazage sur l'évolution de $[Ca^{2+}]$ (A) et du pH (B). ...	86
Figure II-10 A. Variation des fractions de carbone s'insérant dans le $CO_2$ et dans la calcite. Les droites pointillées représentent la faible vitesse de dégazage avec en gris, le $CO_2$ et en noir la calcite. Les droites pleines représentent le fort dégazage. B. Rapport des fractions de carbone allant dans le $CO_2$ et dans la calcite. En rouge les fortes vitesses de dégazage et en bleu les faibles. La couleur la plus claire correspond au faible rapport $A/V$ et la plus foncée, au grand rapport $A/V$ . ....	87
Figure II-11 Variation du facteur de fractionnement de l'oxygène 18 CID- $H_2O$ en fonction de la température (A) et du pH (B). ....	88
Figure II-12 Calcul du temps d'équilibration de l'oxygène 18 CID- $H_2O$ en fonction de la température. ....	90

Figure II-13 Relative enrichment in carbon 13 of the DIC species.....	98
Figure II-14 Schema of the experimental protocol .....	99
Figure II-15 A. Evolution of calculated pCO <sub>2</sub> and measured. B. Evolution of pH for low pH experiments at high flow rate and low flow rate. The point correspond to the sampling at different time step.....	100
Figure II-16 Evolution of DIC versus pH. On the left, low pH experimentation (square correspond to low flowrate, stars to high flow rates). On the right, neutral pH experimentation (ring correspond to low flow rate and triangle to high flow rate). .....	102
Figure II-17 Variation of k constant in function of the flow rate injected. The triangle points correspond to neutral pH experimentation and the square are low pH experimentation. ....	104
Figure II-18 PHREEQC model and data, for the four experiments. The left side correspond to neutral pH (ring correspond to low flow rate and triangle to high flow rate). On the right, low pH experimentation (square correspond to low flowrate, stars to high flow). .....	105
Figure II-19 Loss of carbon in water. (A) Low pH experiment. (B) High pH experiment....	106
Figure II-20 Evolution of the fractionation factor between DIC and CO <sub>2</sub> .....	108
Figure II-21 Rayleigh distillation evolution following by our data with kinetic fractionation factor. (A) Low pH (square correspond to low flowrate, stars to high flow). (B) Neutral pH (ring correspond to low flow rate and triangle to high flow rate). .....	110
Figure II-22 Conception of the diffusion model, with the diffusion of the three DIC species. ....	112
Figure II-23 Diffusion model. On the top, the neutral pH experiments and below, the low pH experiments. The model is fitting for the DIC evolution but not in the carbon 13. The top correspond to neutral pH (ring correspond to low flow rate and triangle to high flow rate). On the bottom, low pH experimentation (square correspond to low flowrate, stars to high flow). ....	114
Figure II-24 Montage expérimental .....	119
Figure II-25 Variation pH CID pour trois chimies de solution différentes.....	119
Figure II-26 Evolution du $\delta^{13}\text{C}$ du CID en fonction de la perte de carbone, pour les deux vitesses de dégazage (80 et 28 ml.min <sup>-1</sup> ). .....	120
Figure II-27 Evolution des facteurs d'enrichissement du carbone 13 entre le CO <sub>2</sub> et le CID obtenus avec la Badoit en comparaison avec le facteur d'enrichissement à l'équilibre. ....	121
Figure II-28 Evolution des espèces de carbone selon une distillation de Rayleigh. Les losanges correspondent au CID (clair faible débit et foncé débit important) Les carrés correspondent au CO <sub>2</sub> gazeux mesuré. ....	122

Figure II-29 Photographies du montage expérimental .....	125
Figure II-30 A. Evolution du pH en fonction du temps et en fonction des différents débits d'azote. B. Temps de fin des expérimentations en fonction des débits d'azote et pour les deux températures. ....	126
Figure II-31 A. pH de précipitation en fonction des débits d'azote et pour les deux températures. B. Calage des équations de dégazage sur le début des pH mesuré pour trois débits différents (en ml.min <sup>-1</sup> ). ....	128
Figure II-32 Calage des modèles PHREEQC (dégazage + précipitation) sur les valeurs de pH en fonction du temps. ....	130
Figure II-33 A. Evolution du taux de précipitation total. B. Evolution du taux de précipitation pondéré par les valeurs de surface d'échange définie par le modèle de Plummer. ....	131
Figure II-34 Système calco-carbonique en fonction de la température (ligne pointillée = faible température). Les flèches noires correspondent aux changements de l'espèce majoritaire en solution. ....	134
Figure II-35 Evolution de la nucléation de la calcite en fonction des concentrations en Ca <sup>2+</sup> et CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> et donc de la saturation. ....	136
Figure II-36 Evolution de δ <sup>13</sup> C du CID final en fonction du débit d'azote. La flèche représente les temps de réaction croissants .....	138
Figure II-37 Relation 10 <sup>3</sup> lnα <sub>calcite-eau</sub> avec la vitesse de dégazage. ....	141
Figure II-38 Fractionnement isotopique de l'oxygène 18 entre l'eau et la calcite. Les lignes correspondent aux droites d'équilibre définies par Coplen en 2007 (ligne rouge) et Kim et O'Neil en 1997 (ligne bleue). ....	142
Figure III-1 Relief (géoportail) de la source de l'Ours. ....	148
Figure III-2 Bassin versant de l'Allier. ....	149
Figure III-3 Carte géologique simplifiée du Massif Central (modifiée de Condomines and Rihs (2006)).....	151
Figure III-4 Coupe simplifiée du Massif Central. A l'Ouest la chaîne des Puys et à l'Est les Monts Forez (ens-lyon). ....	152
Figure III-5 Détail des facies de la plaine de la Limagne (Genter, 2003). ....	154
Figure III-6 Evolution de la pluviométrie sur la chaîne des Puys, dans la plaine de la Limagne et sur les Monts Forez (Météo France).....	159
Figure III-7 Schéma du contexte hydrogéologique de la source de l'Ours (modifiée de Genter, 2003). La recharge de l'aquifère du socle va s'effectuer sur les plateaux volcaniques. Les eaux vont alors circuler profondément et être contaminées par le CO <sub>2</sub> du manteau peu profond..	160



Figure III-8 Travertins fraîchement précipités (source de l'Ours). .....	161
Figure III-9 Photo du site d'étude. Précipitation d'oxydes de fer, travertins fraîchement précipités et matière organique. Les points bleus représentent les points de prélèvements de décembre 2012. ....	162
Figure III-10 A. Vue d'ensemble du site de la source de l'Ours. Les flèches représentent la localisation des plaques. B. Photographie de la pose des plaques de plexiglas. ....	163
Figure III-11 Diagramme de Piper avec l'eau de la Source de l'Ours. A droite diagramme de Schöeller Berkloff avec les proportions relatives de chaque élément .....	167
Figure III-12 Evolution du $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ avant et après dégazage pour analyse au laser. Les points orange représentent les analyses sans dégazage préalable pour les analyses. Les points mauves correspondent aux échantillons analysés après un dégazage préalable. ....	172
Figure III-13 Composition isotopique des sulfates de la source de l'Ours et des différentes sources de la signature (modifié de Négrel (2004), synthèse de Serra et al.). ....	173
Figure III-14 Variation de la concentration en ETR. ....	174
Figure III-15 Evolution mensuelle de la signature en $^{18}\text{O}$ des eaux de la source de l'Ours, en vert et de l'Allier en orange. A. Avec la même échelle, B. Avec un zoom sur les données de la source. ....	176
Figure III-16 $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de $\delta^2\text{H}$ avec les points de l'Allier et de la SO. La droite pleine est la DEMM et la droite en pointillé est la DEML. Le rond rouge, la moyenne des pluies déterminées près de Clermont-Ferrand (Mohammed et al. 2014), le rond rouge la moyenne des pluies dans le bassin d'Argnat (Bertrand, 2009). ....	177
Figure III-17 Evolution de la signature isotopique de l'eau en fonction des principaux processus géologique (extrait de Clark et Fritz, 1997). ....	179
Figure III-18 Evolution des lignes d'écoulement. ....	181
Figure III-19 A. Evolution du $\text{CO}_2$ contenu dans l'eau en fonction de la distance à la source. B. Evolution du pH en fonction de la distance à la source. ....	182
Figure III-20 A. Evolution de l'alcalinité et de la CE (B) le long de la ligne d'écoulement. Les deux légendes sont équivalentes. La précipitation est visible au bout de 40 m. ....	183
Figure III-21 Evolution du CID en fonction du pH avec les modèles réalisés sous PHREEQC et la flèche représentant le début de la précipitation. ....	184
Figure III-22 Evolution du pH en fonction de l'indice de saturation. La ligne bleue marque le début de la précipitation. ....	185
Figure III-23 Evolution de la quantité de calcite qui précipite. La flèche représente le début de la précipitation des travertins .....	187

Figure III-24 Variation du taux de précipitation en fonction de la température moyenne de la période de précipitation. Les différents points correspondent aux différentes localisations de prélèvement. ....	189
Figure III-25 Variation du ratio $a\text{CO}_3^{2-}/a\text{Ca}^{2+}$ en fonction de l'indice de saturation de la calcite. ....	190
Figure III-26 Comparaison de l'évolution spatiale du taux de précipitation (en $\text{cm.an}^{-1}$ ). A droite, prélèvement le 5 février 2015, à gauche le 31 mai 2014. La flèche représente la ligne d'écoulement. ....	191
Figure III-27 $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de $\delta^2\text{H}$ . La droite pleine est la DEMM et la droite en pointillé est la DEML. ....	192
Figure III-28 A. Variation de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ en fonction du pH. ....	193
Figure III-29 Evolution des températures horaires de 2014 à 2015. En rouge, les mesures in-situ en bleu les mesures à Aulnat (Météo France). ....	194
Figure III-30 Evolution de la température en fonction de la distance à la source. ....	195
Figure III-31 Fractionnement au moment de la précipitation des travertins, avec les ions bicarbonates comme ions dominants au pH des eaux de la source de l'Ours. ....	196
Figure III-32 Evolution du $\delta^{13}\text{C}$ du CID en fonction de la distance à la source. ....	197
Figure III-33 Evolution du pH en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ du CID avec les trois droites de tendances (moyenne, minimale et maximale). ....	197
Figure III-34 Evolution du pH en fonction $\delta^{13}\text{C}$ du CID le 5 février 2015 et le 31 mai 2014. ....	199
Figure III-35 A. Sm en fonction de Ca (ppm). B. Sr/Ca en fonction de Ca (ppm). ....	200
Figure III-36 Ratio Be/Ca en fonction de Ba/Ca. ....	201
Figure III-37 Concentration en ETR en fonction du rayon ionique de chaque ETR. ....	201
Figure III-38 Caractérisation des travertins (thermogènes ou météogènes) en fonction de leur composition en isotopes stables. Le point bleu correspond aux travertins issus de la source de l'Ours. ....	202
Figure III-39 Exemple de diffractogramme bruité avec contamination des oxydes de fer. ....	203
Figure III-40 Diffractogramme avec zoom sur les principaux pics de la calcite et de l'aragonite. ....	204
Figure III-41 de l'oxygène 18 et du carbone 13 en fonction des dates de prélèvement. Les points rouges correspondent à l'oxygène 18 et les points bleus au carbone 13. ....	205
Figure III-42 Comparaison de la signature isotopique des travertins le 31 mai 2015. A gauche, le carbone 13, à droite l'oxygène 18. ....	206

Figure III-43 Facteur d'enrichissement calcite-CID des points de l'écoulement principal en fonction de la température moyenne de l'air.....	207
Figure III-44 Variation du $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite en fonction du pH. Les points de la source correspondent à toutes les dates de prélèvement.....	208
Figure III-45 Evolution du facteur d'enrichissement isotopique en fonction de la perte en carbone, les points noirs correspondent aux données mesurées et les autres points aux données calculées. ....	209
Figure III-46 Evolution des points de la source de l'Ours suivant une Distillation de Rayleigh du carbone 13 du CID. ....	211
Figure III-47 $1000 \ln \alpha$ en fonction de la température avec les droites d'équilibre et les points de la source de l'Ours. ....	212
Figure III-48 Evolution du fractionnement isotopique en fonction du taux de précipitation. La courbe noire, correspond à la courbe définie par Dietzel et coauteurs (2009 à 20°C), la courbe en point correspond à la courbe définie par Dietzel et coauteurs (2009) à 0°C et la courbe pointillée à celle définie par Yan et al. (2014). Les points verts sont les points de la source de l'Ours.....	215
Figure III-49 Graphique tiré de Kele et al. (2008) représentant les points de différents travertins qui précipitent à travers le monde ainsi que les droites d'équilibre et de non-équilibre (définie par Kele et al. en 2008).....	216
Figure IV-1 Variation de taux de précipitation en fonction des températures de l'année 2014. Les points correspondent aux données mesurées sur la source de l'Ours, à l'aide des plaques de plexiglas. La courbe bleue correspond à l'équation IV-8 et la rouge à l'équation IV-9. ...	225
Figure IV-2 Calage du modèle de Plummer sur l'évolution pH en fonction de $\text{Ca}^{2+}$ et pH en fonction de l'IS calcite, pour la campagne du 4 mars 2014. En haut avec un modèle unique, avec les mêmes valeurs de k et A/V. En C, D, E et F avec un A/V différent au bout de 40 m, pour C et D, $k=5.10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ et $A/V=9 \text{ cm}^{-1}$ , pour E et F, $k=5.10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ et $A/V=0,9 \text{ cm}^{-1}$ ...	228
Figure IV-3 Calage du modèle de Plummer en comparaison avec le modèle de dégazage...	229
Figure IV-4 Calage des modèles combinés (dégazage et précipitation) avec les différentes valeurs de A/V. Pour la légende voir figure IV-3. ....	230
Figure IV-5 Calage du modèle de Dreybrodt (1992) avec différentes valeurs de couche limite. ....	233
Figure IV-6 Calage du modèle NR avec différentes valeurs de d.....	234
Figure IV-7 Facteur d'enrichissement calcite-eau avec les droites d'équilibre et les points de la source de l'Ours ainsi que les points des expérimentations.....	237

Figure IV-8 Facteur de fractionnement du carbone 13 calcite-CID en fonction de la température. Les rectangles représentent les différents pH. Le rectangle rouge correspond à un pH compris entre 5 et 6,2, le rectangle vert entre 7 et 7,8 et le rectangle bleu, pH de 8,7.....	242
Figure IV-9 Schéma récapitulatif des mécanismes de précipitation pour les espèces de carbone portant le carbone 13. La taille des flèches noire est proportionnelle à la quantité de l'espèce incorporée.....	243
Figure IV-10 Schéma des processus liés à l'oxygène pour deux vitesses de précipitation. ...	244
Figure IV-11 Comparaison des résultats obtenus lors de l'échantillonnage de la carotte en 2010 (courbe rouge) et de l'échantillonnage plus resserré de 2012 (courbe bleue). ....	248
Figure IV-12 Evolution isotopique le long d'une couche homogène, entourée en bleue sur la figure de droite. L'évolution se fait de la droite vers la gauche de la photo. ....	248
Figure IV-13 A. Relation $\delta^{18}\text{O}$ VS. $\delta^{13}\text{C}$ au sein de la carotte, le rectangle pointillé correspond à la gamme de variation des travertins récents. B. Relation $\delta^{18}\text{O}$ VS. $\delta^{13}\text{C}$ pour les travertins récents de la source de l'Ours. ....	249
Figure IV-14 Evolution isotopique du carbone 13 et de l'oxygène 18 dans les 24 premier cm de la carotte, avec un échantillonnage tous les 0.5 cm.....	250
Figure IV-15 Comparaison de l'écart type (courbe mauve) avec le coefficient NAO (courbe noire). ....	252
Figure IV-16 Comparaison températures calculées, température mesurées. ....	253
Figure IV-17 Localisation de l'échantillonnage de la carotte en 2008. ....	255
Figure IV-18 Calcul des pH avec les valeurs de carbone 13 et deux facteurs de fractionnement différents.....	256
Figure V-1 Evolution des coefficients de partition en fonction de leur rayon ionique et de la cinétique. De A à D la cinétique diminue. ....	265
Figure IX-1 Photographies du montage expérimental .....	309
Figure IX-2 Photographies du montage expérimental .....	311
Figure IX-3 Image au MEB représentant les diatomées. La structure est détritique. ....	335
Figure IX-4 Image au MEB avec une structure cristalline rhomboédrique et une structure plus dendritique.....	337

## VII. Liste des Tableaux

Tableau I-1 Différence de composition chimique et isotopique entre les travertins thermogènes et les travertins météogènes (Pentecost, 2005) .....	23
Tableau I-2 Revue des différents facteurs d'enrichissement des espèces de carbone avec le CO <sub>2</sub> définis ces dernières années aussi bien expérimentalement que numériquement. ....	37
Tableau II-1 Paramètres qui contrôlent la précipitation et le dégazage conduisant à la précipitation de carbonates. ....	76
Tableau II-2 Composition de la Badoit (étiquette).....	118
Tableau II-3 Variations de k en fonction du débit d'azote injecté pour l'expérience de Badoit. ....	120
Tableau II-4 Concentrations et indices de saturation calculés de l'expérience de mélange...	124
Tableau II-5 Données des paramètres de calage des modèles de dégazage et de précipitation, et calcul des taux de précipitation à partir de ces modèles.....	129
Tableau II-6 Paramètres de calage des modèles de dégazage et de Plummer. Comparaison des deux températures d'expérimentation.....	133
Tableau II-7 Résultats des indices de saturation calculés sous PHREEQC et de la quantité de calcite mesurée. ....	135
Tableau III-1 Granite à biotite Synéno-diorite d'Enval. Analyses chimiques (en % de poids) des roches du socle (d'après Barbaud, 1983). ....	153
Tableau III-2 Résultats du modèle inverse PHREEQC. Quantité de minéraux dissouts/précipités en mol.L <sup>-1</sup> .....	169
Tableau III-3 Temps de dissolution des principaux minéraux silicatés (Lasagna 1984) .....	170
Tableau III-4 Variation du taux de carbone perdu lors de la précipitation et du dégazage en fonction de la distance à la source.....	187
Tableau IV-1 Résultat du modèle.....	231
Tableau IV-2 Résultats du calage des données de la source de l'Ours avec le modèle de Dreybrodt (1992) et le modèle de NR. ....	234
Table II-1 Equilibrium time calculation in minutes. HF are high flow rate and LF low flow rate .....	103
Table II-2 Experiments data .....	117

## VIII. Bibliographie

Allen, D., Mackie, D. and Wei, M. (2004) Groundwater and climate change: a sensitivity analysis for the Grand Forks aquifer, southern British Columbia, Canada. *Hydrogeology Journal* 12, 270-290.

Amokrane Y. (2011) Conditions paléoenvironnementales lors du dépôt des travertins de la source de l'Ours. Rapport TER.

Andreo, B., Martin-Martin, M. and Martin-Algarra, A. (1999) Hydrochemistry of spring water associated with travertine. Exemple of the Sierre de la Alfaguara. *Surface Geosciences* 328, 745-750.

Andrews, J. (2006) Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: synthesis and review. *Earth-Science Reviews* 75, 85-104.

Andrews, J.E. and Brasier, A.T. (2005) Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: short review and future prospects. *Journal of Quaternary Science* 20, 411-421.

Andrews, J.E. and Riding, R. (2001) Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth hot springs, Yellowstone National Park, U.S.A.)-discussion. *Journal of Sedimentary Research* 71, 496-497.

Anzalone, E., Ferreri, V., Sprovieri, M. and D'Argenio, B. (2007) Travertines as hydrologic archives: The case of the Pontecagnano deposits (southern Italy). *Advances in Water Resources* 30, 2159-2175.

Appelo, C.A.J. and Postma, D. (2005) *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.

Arakaki, T. and Mucci, A. (1995) A continuous and mechanistic representation of calcite reaction-controlled kinetics in dilute solutions at 25 C and 1 atm total pressure. *Aquatic geochemistry* 1, 105-130.

Arléry, R. (1970) The climate of France, Belgium, The Netherlands and Luxembourg. *Climates of Northern and Western Europe, World Survey of Climatology* 5, 119-158.

Aubert, M., Bouiller, R., Camus, G., Cochet, A., D'Arcy, D., Giot, D., Jeambrun, M., Roche, A. and Bonhommet, N. (1971) Notice carte géologique 1/50 000 Clermont-Ferrant. BRGM.

- Baker, A., Genty, D., Dreybrodt, W., Barnes, W.L., Mockler, N.J. and Grapes, J. (1998) Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with recent annually laminated samples: Implications for past stalagmite deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 393-404.
- Baldini, L.M., McDermott, F., Foley, A.M. and Baldini, J.U. (2008) Spatial variability in the European winter precipitation  $\delta^{18}\text{O}$ -NAO relationship: Implications for reconstructing NAO-mode climate variability in the Holocene. *Geophysical Research Letters* 35, L04709.
- Barbaud, J.-Y. (1983) Etude chimique et isotopique des aquifères du nord de la Chaîne des Puys: temps de transit et vulnérabilité des systèmes de Volvic et d'Argnat.
- Barbecot, F., Ghaleb, B., Gibert, E. and Noret, A. (2011) Short term environmental reconstruction from rich  $\text{CO}_2$ -spring deposits (Massif Central, France). *Goldschmidt*.
- Batard, F., Baubron, J., Bosch, B., Marce, A. and Risler, J. (1982) Isotopic identification of gases of a deep origin in French thermomineral waters. *Journal of Hydrology* 56, 1-21.
- Battani, A., Deville, E., Faure, J.L., Jeandel, E., Noirez, S., Tocqué, E., Benoît, Y., Schmitz, J., Parlouar, D., Sarda, P., Gal, F., Le Pierres, K., Brach, M., Braibant, G., Beny, C., Pokryszka, Z., Charmoille, A., Bentivegna, G., Pironon, J., de Donato, P., Garnier, C., Cailteau, C., Barrès, O., Radilla, G. and Bauer, A. (2010) Geochemical Study of Natural  $\text{CO}_2$  Emissions in the French Massif Central: How to Predict Origin, Processes and Evolution of  $\text{CO}_2$  leakage. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'Institut Français du Pétrole* 65, 615-633.
- Baudry, D. and Camus, G. (1972) Les projections volcaniques de la Chaîne des Puys et leurs utilisations. Bureau de Recherche Géologique et Minières.
- Beck, W.C., Grossman, E.L. and Morse, J.W. (2005a) Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15, 25, and 40 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3493-3503.
- Beck, W.C., Grossman, E.L. and Morse, J.W. (2005b) Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15°, 25°, and 40°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3493-3503.
- Benjelloun, Y. (2012) Etude géochimique des concrétions carbonatées des aqueducs romains de Nîmes et d'Arles. Rapport Master 1.

- Bertin, C. (2004) Amélioration de la connaissance des ressources en eau souterraine des sites thermaux en Auvergne - Site du bassin de Vichy (03). BRGM.
- Bertrand, G. (2009) De la pluie à l'eau souterraine. Apport du traçage naturel (ions majeurs, isotopes) à l'étude du fonctionnement des aquifères volcaniques.(Bassin d'Argnat, Auvergne, France). Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- Boivin, P., Besson, J., Briot, D., Gourgaud, A., Labazuy, P., De Larouzière, F., Livet, M., Mergoïl, J., Miallier, D. and Morel, J. (2004) Volcanologie de la chaîne des Puys Parc Naturel Régional des volcans d'Auvergne. Clermont-Ferrand.
- Bottinga, Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *The Journal of Physical Chemistry* 72, 800-808.
- Bourdin, C., Douville, E. and Genty, D. (2011) Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France. *Chemical Geology* 290, 1-11.
- Brasier, A.T., Andrews, J.E., Marca-Bell, A.D. and Dennis, P.F. (2010) Depositional continuity of seasonally laminated tufas: Implications for  $\delta^{18}\text{O}$  based palaeotemperatures. *Global and Planetary Change* 71, 160-167.
- Bryan, S.P. and Marchitto, T.M. (2008) Mg/Ca-temperature proxy in benthic foraminifera: New calibrations from the Florida Straits and a hypothesis regarding Mg/Li. *Paleoceanography* 23.
- Buhmann, D. and Dreybrodt, W. (1985) The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas: 1. Open system. *Chemical Geology* 48, 189-211.
- Camus, G. (1975) La chaîne de puys.
- Casanova, J., Bodéan, F., Négrel, P. and Azaroual, M. (1999) Microbial control on the precipitation of modern ferrihydrite and carbonate deposits from the Cézallier hydrothermal springs (Massif Central, France). *Sedimentary Geology* 126, 125-145.



- Casanova, J., Négrel, P., Kloppmann, W. and Aranyossy, J. (2001) Origin of deep saline groundwaters in the Vienne granitic rocks (France): constraints inferred from boron and strontium isotopes. *Geofluids* 1, 91-101.
- Cassou, C. (2004) Du changement climatique aux régimes de temps : l'oscillation nord-atlantique. *La Météorologie* 45, 21-23.
- Cassou, C., Deser, C. and Alexander, M.A. (2007) Investigating the Impact of Reemerging Sea Surface Temperature Anomalies on the Winter Atmospheric Circulation over the North Atlantic. *Journal of Climate* 20, 3510-3526.
- Celle, H. (2000) Caractérisation des précipitations sur le pourtour de la Méditerranée occidentale. Approche isotopique et chimique.
- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J. and Bowman, J.R. (1991) On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3403-3405.
- Chafetz, H.S. and Folk, R.L. (1984) Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents. *Journal of Sedimentary Research* 54.
- Choi, J., Hulseapple, S., Conklin, M. and Harvey, J. (1998) Modeling CO<sub>2</sub> degassing and pH in a stream-aquifer system. *Journal of Hydrology* 209, 297-310.
- Christopher S. Romanek, E.L.G., John W. Morse (1991) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 419-430.
- Clark, I. and Fritz, P. (1997a) *Environmental isotopes in hydrology*. Lewis Publishers, Boca Raton, Fla.
- Clark, I.D. and Fritz, P. (1997b) *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC press.
- Commère, R. (1975) Recensement bibliographique des travaux et ouvrages parus depuis 1970 sur les régions du Forez, du Velay et de l'agglomération stéphanoise. *Revue de géographie de Lyon* 50, 300-312.

- Condomines, M., Brouzes, C. and Rihs, S. (1999) Le radium et ses descendants dans quelques carbonates hydrothermaux d'Auvergne: origine et utilisation pour la datation. *Earth and Planetary Sciences* 328, 23-28.
- Condomines, M. and Rihs, S. (2006) First  $^{226}\text{Ra}$ – $^{210}\text{Pb}$  dating of a young speleothem. *Earth and Planetary Science Letters* 250, 4-10.
- Coplen, T.B. (2007) Calibration of the calcite–water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3948-3957.
- Craig, H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 3, 53-92.
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- Dansgaard, W., Johnsen, S., Clausen, H., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Hammer, C., Hvidberg, C., Steffensen, J., Sveinbjörnsdottir, A. and Jouzel, J. (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* 364, 218-220.
- De Filippis, L., Faccenna, C., Billi, A., Anzalone, E., Brilli, M., Soligo, M. and Tuccimei, P. (2013) Plateau versus fissure ridge travertines from Quaternary geothermal springs of Italy and Turkey: Interactions and feedbacks between fluid discharge, paleoclimate, and tectonics. *Earth-Science Reviews* 123, 35-52.
- de Marsily, G. (2008) Eau, changements climatiques, alimentation et évolution démographique. *Revue des sciences de l'eau. Journal of Water Science* 21, 111-128.
- Deines, P., Harris, J. and Gurney, J. (1987) Carbon isotopic composition, nitrogen content and inclusion composition of diamonds from the Roberts Victor kimberlite, South Africa: Evidence for  $^{13}\text{C}$  depletion in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1227-1243.
- Demeny, A., Kele, S. and Siklosy, Z. (2010) Empirical equations for the temperature dependence of calcite-water oxygen isotope fractionation from 10 to 70 degrees C. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM* 24, 3521-3526.
- DePaolo, D.J. (2011) Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 1039-1056.

- Di Benedetto, F., Montegrossi, G., Minissale, A., Pardi, L.A., Romanelli, M., Tassi, F., Delgado Huertas, A., Pampin, E.M., Vaselli, O. and Borrini, D. (2011) Biotic and inorganic control on travertine deposition at Bullicame 3 spring (Viterbo, Italy): A multidisciplinary approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 4441-4455.
- Dietzel, M., Tang, J., Leis, A. and Köhler, S.J. (2009) Oxygen isotopic fractionation during inorganic calcite precipitation — Effects of temperature, precipitation rate and pH. *Chemical Geology* 268, 107-115.
- Döll, P. (2009) Vulnerability to the impact of climate change on renewable groundwater resources: a global-scale assessment. *Environmental Research Letters* 4, 035006.
- Dreybrodt, W. (2008) Evolution of the isotopic composition of carbon and oxygen in a calcite precipitating H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> solution and the related isotopic composition of calcite in stalagmites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4712-4724.
- Dreybrodt, W., Buhmann, D., Michaelis, J. and Usdowski, E. (1992a) Geochemically controlled calcite precipitation by CO<sub>2</sub> outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. *Chemical Geology* 97, 285-294.
- Dreybrodt, W., Buhmann, D., Michaelis, J. and Usdowski, E. (1992b) Geochemically controlled calcite precipitation by CO<sub>2</sub> outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. *Chemical Geology* 97, 285-294.
- Dreybrodt, W., Eisenlohr, L., Madry, B. and Ringer, S. (1997) Precipitation kinetics of calcite in the system CaCO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>: The conversion to CO<sub>2</sub> by the slow process  $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$  as a rate limiting step. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3897-3904.
- Dreybrodt, W. and Scholz, D. (2011) Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: From soil water to speleothem calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 734-752.
- Dulinski, M. and Rozanski, K. (1990) Formation of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C isotope ratios in speleothems: a semi-dynamic model. *Radiocarbon* 32, 7-16.
- Dunbar, R.B., Wellington, G.M., Colgan, M.W. and Glynn, P.W. (1994) Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 AD: The  $\delta^{18}O$  record of climate variability in Galápagos corals. *Paleoceanography* 9, 291-315.

- Eiler, J.M. (2007) "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters* 262, 309-327.
- Eiler, J.M. (2011) Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quaternary Science Reviews* 30, 3575-3588.
- Emrich, K., Ehhalt, D. and Vogel, J. (1970) Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 8, 363-371.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A. and Urey, H.C. (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin* 64, 1315-1326.
- Epstein, S. and Mayeda, T. (1953) Variation of O18 content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 213-224.
- Etcheverry, D. (2002) Valorisation des méthodes isotopiques pour les questions pratiques liées aux eaux souterraines. Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène. Série Géologie - Rapports de l'OFEG 2.
- Farabollini, P., Gentili, B., Materazzi, M. and Pambianchi, G. (2005) Freshwater travertines in central Apennine (Italy): genesis and climatic and neotectonic significance. *Rev. Geomorfol* 7, 61-75.
- Ford, T.D. and Pedley, H.M. (1996) A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth-Science Reviews* 41, 117-175.
- Fouillac, C. (1983) Chemical geothermometry in CO<sub>2</sub>-rich thermal waters. Example of the French massif central. *Geothermics* 12, 149-160.
- Fouke, B.W., Bonheyo, G.T., Sanzenbacher, B. and Frias-Lopez, J. (2003) Partitioning of bacterial communities between travertine depositional facies at Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A. *Canadian Journal of Earth Sciences* 40, 1531-1548.
- Fouke, B.W., Farmer, J.D., Marais, D.J.D., Lisa Pratt, Sturchio, N.C., Burns, P.C. and Discipulo, M.K. (2000) Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A.). *Journal of Sedimentary Research* 70, 565-585.

- Friedman, I. (1970) Some investigations of the deposition of travertine from hot springs—I. The isotopic chemistry of a travertine-depositing spring. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 1303-1315.
- Friedman, I. and O'Neil, J.R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. USGPO.
- Friedman, M. (1953) The methodology of positive economics. *Essays in positive economics* 3.
- Friedrich, A.J. and Catalano, J.G. (2012) Distribution and speciation of trace elements in iron and manganese oxide cave deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 91, 240-253.
- Friedrich, A.J., Hasenmueller, E.A. and Catalano, J.G. (2011) Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: Implications for trace element mobility in karst systems. *Chemical Geology* 284, 82-96.
- Gabitov, R.I., Watson, E.B. and Sadekov, A. (2012) Oxygen isotope fractionation between calcite and fluid as a function of growth rate and temperature: An in situ study. *Chemical Geology* 306-307, 92-102.
- Gal, F. (2005) Etude géochimique et isotopique des eaux superficielles du bassin versant du Furan et des eaux minérales du graben du Forez, Est du massif central français. Université Jean Monnet-Saint-Etienne.
- Gardien, V. (1990) Evolutions PT et structures associées dans l'Est du Massif Central français: un exemple de l'évolution thermomécanique de la chaîne paléozoïque. Grenoble 1.
- Gebauer, D., Völkel, A. and Cölfen, H. (2008) Stable prenucleation calcium carbonate clusters. *Science* 322, 1819-1822.
- Gebrehiwet, T.A., Redden, G.D., Fujita, Y., Beig, M.S. and Smith, R.W. (2012) The Effect of the  $\text{CO}_3^{2-}$  to  $\text{Ca}^{2+}$  Ion activity ratio on calcite precipitation kinetics and  $\text{Sr}^{2+}$  partitioning. *Geochemical transactions* 13, 1.
- Genter, A. (2003) Méthodologie de l'inventaire du potentiel géothermique des Limagnes: projet COPGEN. Compilation des données. BRGM.

- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E.A., Schrag, D. and Eiler, J.M. (2006)  $^{13}\text{C}$ – $^{18}\text{O}$  bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1439-1456.
- Giuntoli, I., Renard, B., Vidal, J.P. and Bard, A. (2013) Low flows in France and their relationship to large-scale climate indices. *Journal of Hydrology* 482, 105-118.
- Goff, F. and Shevenell, L. (1987) Travertine deposits of Soda Dam, New Mexico, and their implications for the age and evolution of the Valles caldera hydrothermal system. *Geological Society of America Bulletin* 99, 292-302.
- Goldich, S.S. (1938) A study in rock-weathering. *The Journal of Geology*, 17-58.
- Gonfiantini, R. (1998) On the isotopic composition of precipitation. *Colloques et séminaires-Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération*, 3-22.
- Gonfiantini, R., Panichi, C. and Tongiorgi, E. (1968) Isotopic disequilibrium in travertine deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 5, 55-58.
- Gran, G. (1952) Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* 77, 661-671.
- Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R.T., Yokochi, A., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P. and Le Bail, A. (2009) Crystallography Open Database—an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* 42, 726-729.
- Guilbert, J., Poupinet, G., Kelner, S. and Allemand, P. (1999) Massif central: détermination et modélisation de l'atténuation des ondes P téléseismiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science* 328, 789-796.
- Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C. and Vaughn, B.H. (2009) Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM* 23, 2534-2542.
- Halas, S. and Wolacewicz, W.P. (1981) Direct extraction of sulfur dioxide from sulfates for isotopic analysis. *Analytical chemistry* 53, 686-689.

Hansen, M., Dreybrodt, W. and Scholz, D. (2013) Chemical evolution of dissolved inorganic carbon species flowing in thin water films and its implications for (rapid) degassing of CO<sub>2</sub> during speleothem growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 107, 242-251.

Hendy, C. and Wilson, A. (1968) Palaeoclimatic data from speleothems.

Ho, C. and Sturtevant, J.M. (1963) The Kinetics of the Hydration of Carbon Dioxide at 25°C. *The Journal of Biological Chemistry* 238 (10), 3499-3501.

Jähne, B., Münnich, K.O., Börsinger, R., Dutzi, A., Huber, W. and Libner, P. (1987) On the parameters influencing air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012) 92, 1937-1949.

Jiménez-Lopez, C., Caballero, E., Huertas, F.J. and Romanek, C. (2001) Chemical, mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the precipitation of calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3219-3231.

Johnson, K.S. (1982) Carbon dioxide hydration and dehydration kinetics in seawater. *Limnology Oceanography* 27(5), 849-855.

Jones, B. and Renaut, R.W. (2010) Calcareous spring deposits in continental settings. *Developments in Sedimentology* 61, 177-224.

Josnin, J.-Y., Livet, M. and Besson, J.-C. (2007) Characterizing unsaturated flow from packed scoriated lapilli: Application to Strombolian cone hydrodynamic behavior. *Journal of Hydrology* 335, 225-239.

Kele, S., Demény, A., Siklósy, Z., Németh, T., Tóth, M. and Kovács, M.B. (2008) Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. *Sedimentary Geology* 211, 53-72.

Kele, S., Özkul, M., Fórizs, I., Gökgöz, A., Baykara, M.O., Alçiçek, M.C. and Németh, T. (2011) Stable isotope geochemical study of Pamukkale travertines: New evidences of low-temperature non-equilibrium calcite-water fractionation. *Sedimentary Geology* 238, 191-212.

- Kim, S.-T., Hillaire-Marcel, C. and Mucci, A. (2006) Mechanisms of equilibrium and kinetic oxygen isotope effects in synthetic aragonite at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5790-5801.
- Kim, S.-T. and O'Neil, J.R. (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3461-3475.
- Kim, S.-T., O'Neil, J.R., Hillaire-Marcel, C. and Mucci, A. (2007) Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg<sup>2+</sup> concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4704-4715.
- Lebatard, A.-E., Alçiçek, M.C., Rochette, P., Khatib, S., Vialet, A., Boulbes, N., Bourlès, D.L., Demory, F., Guipert, G. and Mayda, S. (2014) Dating the Homo erectus bearing travertine from Kocabaş (Denizli, Turkey) at at least 1.1 Ma. *Earth and Planetary Science Letters* 390, 8-18.
- Lebel, T. (1984) Moyenne spatiale de la pluie sur un bassin versant: estimation optimale, génération stochastique et gradex des valeurs extrêmes.
- Lécuyer, C., Gardien, V., Rigaudier, T., Fourel, F., Martineau, F. and Cros, A. (2009) Oxygen isotope fractionation and equilibration kinetics between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as a function of salinity of aqueous solutions. *Chemical Geology* 264, 122-126.
- Ledru, P., Courrioux, G., Dallain, C., Lardeaux, J., Montel, J., Vanderhaeghe, O. and Vitel, G. (2001) The Velay dome (French Massif Central): melt generation and granite emplacement during orogenic evolution. *Tectonophysics* 342, 207-237.
- Leng, M.J. and Marshall, J.D. (2004) Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews* 23, 811-831.
- Liu, Z., Sun, H., Baoying, L., Xiangling, L., Wenbing, Y. and Cheng, Z. (2010) Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction. *Chemical Geology* 273, 258-266.
- Livet, M., d'Arcy, A. and Dupuy, C. (2006) Synthèse hydrogéologique de l'Auvergne. *Aquifères et eaux souterraines en France* (Ed. BRGM), 956.



- Lopez, O., Zuddas, P. and Faivre, D. (2009) The influence of temperature and seawater composition on calcite crystal growth mechanisms and kinetics: Implications for Mg incorporation in calcite lattice. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 337-347.
- Lucazeau, F., Vasseur, G. and Bayer, R. (1984) Interpretation of heat flow data in the French Massif Central. *Tectonophysics* 103, 99-119.
- Maget, P. (1983) Potentiel géothermique "basse température" en France. Rapport BRGM 83.
- Marques, J., Carreira, P., Aires-Barros, L. and Graça, R. (2000) Nature and role of CO<sub>2</sub> in some hot and cold HCO<sub>3</sub>/Na/CO<sub>2</sub>-rich Portuguese mineral waters: a review and reinterpretation. *Environmental Geology* 40, 53-63.
- Michard, G., Grimaud, D., D'Amore, F. and Fancelli, R. (1989) Influence of mobile ion concentrations on the chemical composition of geothermal waters in granitic areas. Example of hot springs from piemonte (Italy). *Geothermics* 18, 729-741.
- Michard, G., Stettler, A., Fouillac, C., Ouzounian, G. and Mandeville, D. (1976) Subsuperficial changes in chemical composition of the thermomineral waters of Vichy basin. Geothermal implications. *Geochemical Journal* 10, 155-161.
- Mickler, P.J., Stern, L.A. and Banner, J.L. (2006) Large kinetic isotope effects in modern speleothems. *Geological Society of America Bulletin* 118, 65-81.
- Millot, R. and Négrel, P. (2007) Multi-isotopic tracing ( $\delta^7\text{Li}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chemical Geology* 244, 664-678.
- Millot, R., Négrel, P. and Petelet-Giraud, E. (2007) Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France). *Applied Geochemistry* 22, 2307-2325.
- Minissale, A., Kerrick, D.M., Magro, G., Murrell, M.T., Paladini, M., Rihs, S., Sturchio, N.C., Tassi, F. and Vaselli, O. (2002) Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy): structural, hydrologic and paleoclimatic implications. *Earth and Planetary Science Letters* 203, 709-728.
- Mix, A. (1987) The oxygen-isotope record of glaciation. *The Geology of North America* 3, 111-135.

- Mohammed, N., Celle-Jeanton, H., Huneau, F., Le Coustumer, P., Lavastre, V., Bertrand, G., Charrier, G. and Clauzet, M.L. (2014) Isotopic and geochemical identification of main groundwater supply sources to an alluvial aquifer, the Allier River valley (France). *Journal of Hydrology* 508, 181-196.
- Montagna, P., McCulloch, M., Mazzoli, C., Silenzi, S. and Odorico, R. (2007) The non-tropical coral *Cladocora caespitosa* as the new climate archive for the Mediterranean: high-resolution (~weekly) trace element systematics. *Quaternary Science Reviews* 26, 441-462.
- Mook, W., Bommerson, J. and Staverman, W. (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters* 22, 169-176.
- Morel, F. and Herring, J. (1993) *Principles and Applications of Aquatic C hemkw*. Wiley: New York.
- Mühlinghaus, C., Scholz, D. and Mangini, A. (2009) Modelling fractionation of stable isotopes in stalagmites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 7275-7289.
- Myrntinen, A., Becker, V. and Barth, J.A.C. (2012) A review of methods used for equilibrium isotope fractionation investigations between dissolved inorganic carbon and CO<sub>2</sub>. *Earth-Science Reviews* 115, 192-199.
- Nancollas, G. and Reddy, M. (1971) The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 37, 824-830.
- Nedbal, L., Cervený, J., Keren, N. and Kaplan, A. (2010) Experimental validation of a nonequilibrium model of CO<sub>2</sub> fluxes between gas, liquid medium, and algae in a flat-panel photobioreactor. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* 37, 1319-1326.
- Négrel, P. (2004) Caractéristiques hydrogéochimiques et isotopiques d'eaux therminérales du Massif central. Inventaire du potentiel géothermique de la Limagne (projet COPGEN). BRGM.
- Négrel, P., Fouillac, C. and Brach, M. (1997) Occurrence of mineral water springs in the stream channel of the Allier River (Massif Central, France): chemical and Sr isotope constraints. *Journal of Hydrology* 203, 143-153.

- Négrel, P., Fouillac, C. and Brach, M. (1997) Variations spatio-temporelles de la composition chimique et des rapports  $^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des eaux minérales de la Limagne d'Allier. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science* 325, 119-124.
- Négrel, P., Guerrot, C., Cocherie, A., Azaroual, M., Brach, M. and Fouillac, C. (2000) Rare earth elements, neodymium and strontium isotopic systematics in mineral waters: evidence from the Massif Central, France. *Applied Geochemistry* 15, 1345-1367.
- Négrel, P., Petelet-Giraud, E., Barbier, J. and Gautier, E. (2003) Surface water–groundwater interactions in an alluvial plain: Chemical and isotopic systematics. *Journal of Hydrology* 277, 248-267.
- Négrel, P. and Rad, S. (2010) Signature géochimique de la Loire. *Géosciences* 12, 61-67.
- Nielsen, A.E. and Toft, J.M. (1984) Electrolyte crystal growth kinetics. *Journal of Crystal Growth* 67, 278-288.
- Nielsen, L.C., De Yoreo, J.J. and DePaolo, D.J. (2013) General model for calcite growth kinetics in the presence of impurity ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 115, 100-114.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1969a) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *The Journal of Chemical Physics* 51, 5547-5558.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1969b) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. Univ. of Chicago.
- Okumura, T., Takashima, C. and Kano, A. (2013) Textures and processes of laminated travertines formed by unicellular cyanobacteria in Myoken hot spring, southwestern Japan. *Island Arc* 22, 410-426.
- Okumura, T., Takashima, C., Shiraishi, F., Akmaluddin and Kano, A. (2012) Textural transition in an aragonite travertine formed under various flow conditions at Pancuran Pitu, Central Java, Indonesia. *Sedimentary Geology* 265-266, 195-209.
- Osacar, M.C., Arenas, C., Vazquez-Urbez, M., Sancho, C., Auque, L.F. and Pardo, G. (2013) Environmental Factors Controlling the  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  Variations of Recent Fluvial Tufas: A 12-Year Record from the Monasterio de Piedra Natural Park (Ne Iberian Peninsula). *Journal of Sedimentary Research* 83, 309-322.

Owen, R., Renaut, R., Hover, V., Ashley, G. and Muasya, A. (2004) Swamps, springs and diatoms: wetlands of the semi-arid Bogoria-Baringo Rift, Kenya. *Hydrobiologia* 518, 59-78.

Owen, R.B., Renaut, R.W. and Jones, B. (2008) Geothermal diatoms: a comparative study of floras in hot spring systems of Iceland, New Zealand, and Kenya. *Hydrobiologia* 610, 175-192.

Panichi, C. and Tongiorgi, E. (1975) Carbon isotopic composition of CO<sub>2</sub> from springs, fumaroles, mofettes and travertines of central and southern Italy: a preliminary prospection method of geothermal areas, Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, pp. 815-825.

Pedley, M., Andrews, J., Ordonez, S., del Cura, M.A.G., Martin, J.-A.G. and Taylor, D. (1996) Does climate control the morphological fabric of freshwater carbonates? A comparative study of Holocene barrage tufas from Spain and Britain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 121, 239-257.

Pentecost, A. (1991) Calcification processes in algae and cyanobacteria, Calcareous algae and stromatolites. Springer, pp. 3-20.

Pentecost, A. (1995) Geochemistry of carbon dioxide in six travertine-depositing waters of Italy. *Journal of Hydrology* 167, 263-278.

Pentecost, A. (2005) Travertine. Springer.

Pentecost, A. (2011) Some observations on travertine algae from Stjáni hot spring, Lýsuhóll, Iceland. *Nordic Journal of Botany* 29, 741-745.

Pentecost, A. and Viles, H. (1994) A review and reassessment of travertine classification. *Geographie physique et Quaternaire* 48(3), 305-314.

Pentecost, A. and Zhao-Hui, Z. (2008) Microfossils and geochemistry of some modern, Holocene and Pleistocene travertines from North Yorkshire and Derbyshire. *Proceedings of the Yorkshire Geological Society* 57, 79-94.

Peyraube, N. (2011) Apports des équilibres calco-carboniques et du carbone 13 pour l'étude de l'air et des écoulements d'eau dans la zone non saturée du karst: application au système karstique perché de la grotte de Cussac (Dordogne, France). Bordeaux 1.

- Pickler, C., Pinti, D.L., Ghaleb, B., Garduno, V.-H. and Tremblay, A. (2012) Radium depletion and  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  disequilibrium of Marítaro hydrothermal deposits, Los Azufres geothermal field, Mexico. *Geochemical Journal* 46, 493-504.
- Plummer, L., Wigley, T. and Parkhurst, D. (1978) The kinetics of calcite dissolution in  $\text{CO}_2$ -water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm  $\text{CO}_2$ . *American Journal of Science* 278, 179-216.
- Pokrovsky, O.M. (2009) European rain rate modulation enhanced by changes in the NAO and atmospheric circulation regimes. *Computers & Geosciences* 35, 897-906.
- Pokroy, B., Fitch, A.N., Marin, F., Kapon, M., Adir, N. and Zolotoyabko, E. (2006) Anisotropic lattice distortions in biogenic calcite induced by intra-crystalline organic molecules. *Journal of structural biology* 155, 96-103.
- Polag, D. (2009) Kinetic fractionation of stable isotopes in speleothems -Laboratory and in-situ experiments-. Ph.D. thesis.
- Renaut, R.W. and Jones, B. (1997) Controls on aragonite and calcite precipitation in hot spring travertines at Chemurkeu, Lake Bogoria, Kenya. *Canadian Journal of Earth Sciences* 34, 801-818.
- Rihs, S., Condomines, M. and Poidevin, J.-L. (2000) Long-term behaviour of continental hydrothermal systems: U-series study of hydrothermal carbonates from the French Massif Central (Allier Valley). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3189-3199.
- Rihs, S., Condomines, M. and Sigmarsson, O. (1999) U, Ra and Ba incorporation during precipitation of hydrothermal carbonates: Implications for  $^{226}\text{Ra}$ -Ba dating of impure travertines. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 661-671.
- Robinson, L.F., Adkins, J.F., Frank, N., Gagnon, A.C., Prouty, N.G., Roark, E.B. and van de Flierdt, T. (2014) The geochemistry of deep-sea coral skeletons: a review of vital effects and applications for palaeoceanography. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 99, 184-198.
- Rodríguez-Berriguete, A., Alonso-Zarza, A.M., Cabrera, M.C. and Rodríguez-Gonzalez, A. (2012) The Azuaje travertine: an example of aragonite deposition in a recent volcanic setting, N Gran Canaria Island, Spain. *Sedimentary Geology* 277-278, 61-71.

- Romanek, C., Grossman, E. and Morse, J.W. (1991) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 419-430.
- Romanov, D., Kaufmann, G. and Dreybrodt, W. (2008)  $\delta^{13}\text{C}$  profiles along growth layers of stalagmites: Comparing theoretical and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 438-448.
- Rozanski, K. (1985) Deuterium and oxygen-18 in European groundwaters—links to atmospheric circulation in the past. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 52, 349-363.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L. and Gonfiantini, R. (1993) Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate change in continental isotopic records (Geophysical Monograph Series)*, 1-36.
- Rozanski, K., Sonntag, C. and Münnich, K. (1982) Factors controlling stable isotope composition of European precipitation. *Tellus* 34, 142-150.
- Sanjuan, B., Michard, A. and Michard, G. (1988) Influence of the temperature of  $\text{CO}_2$ -rich springs on their aluminium and rare-earth element contents. *Chemical Geology* 68, 57-67.
- Schmidt, S. and Cochran, J.K. (2010) Radium and radium-daughter nuclides in carbonates: a brief overview of strategies for determining chronologies. *Journal of environmental radioactivity* 101, 530-537.
- Scholz, D., Mühlinghaus, C. and Mangini, A. (2009a) Modelling  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in the solution layer on stalagmite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2592-2602.
- Scholz, D., Mühlinghaus, C. and Mangini, A. (2009b) Modelling  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in the solution layer on stalagmite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2592-2602.
- Schulz, K.G., Riebesell, U., Rost, B., Thoms, S. and Zeebe, R.E. (2006) Determination of the rate constants for the carbon dioxide to bicarbonate inter-conversion in pH-buffered seawater systems. *Marine Chemistry* 100, 53-65.
- Schwark, L., Zink, K. and Lechterbeck, J. (2002) Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology* 30, 463-466.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and Imboden, D.M. (2005) Environmental organic chemistry. John Wiley & Sons.

Scott, K.M., Lu, X., Cavanaugh, C.M. and Liu, J.S. (2004) Optimal methods for estimating kinetic isotope effects from different forms of the Rayleigh distillation equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 433-442.

Serra, H., Petelet-Giraud, E. and Négrel, P. (2003) Inventaire du potentiel géothermique de la Limagne (COPGEN). Synthèse bibliographique de la géochimie des eaux thermales. Rap. BRGM/RP-52587-FR.

Servant-Vildary, S., Risacher, F. and Roux, M. (2002) Fonction de transfert pour l'estimation de la composition chimique des eaux fossiles à partir des diatomées. Calibration sur les lacs salés du Lipez, SW de l'Altiplano bolivien. *Carnets de Géologie*, 1-36.

Skidmore, M., Sharp, M. and Tranter, M. (2004) Kinetic isotopic fractionation during carbonate dissolution in laboratory experiments: Implications for detection of microbial CO<sub>2</sub> signatures using  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4309-4317.

Steinfeld, J.I., Francisco, J.S. and Hase, W.L. (1999) Chemical kinetics and dynamics. Prentice Hall.

Stettler, A. (1977) <sup>87</sup>Rb <sup>87</sup>Sr systematics of a geothermal water-rock association in the Massif Central, France. *Earth and Planetary Science Letters* 34, 432-438.

Sun, H. and Liu, Z. (2010) Wet–dry seasonal and spatial variations in the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of the modern endogenic travertine at Baishuitai, Yunnan, SW China and their paleoclimatic and paleoenvironmental implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1016-1029.

Sun, H., Liu, Z. and Yan, H. (2014a) Oxygen isotope fractionation in travertine-depositing pools at Baishuitai, Yunnan, SW China: Effects of deposition rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, 340-350.

Sun, S., Dong, F., Ehrlich, H., Zhao, X., Liu, M., Dai, Q., Li, Q., An, D. and Dong, H. (2014b) Metabolic influence of psychrophilic diatoms on travertines at the Huanglong Natural Scenic District of China. *International journal of environmental research and public health* 11, 13084-13096.

- Szaran, J. (1998) Carbon isotope fractionation between dissolved and gaseous carbon dioxide. *Chemical Geology* 150, 331-337.
- Tang, J., Köhler, S.J. and Dietzel, M. (2008)  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  and  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  fractionation during inorganic calcite formation: I. Sr incorporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3718-3732.
- Tarutani, T., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1969) The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 987-996.
- Tesoriero, A.J. and Pankow, J.F. (1996) Solid solution partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$  to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1053-1063.
- Tremaine, D.M., Froelich, P.N. and Wang, Y. (2011) Speleothem calcite farmed in situ: Modern calibration of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  paleoclimate proxies in a continuously-monitored natural cave system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 4929-4950.
- Tremblay, L., Larocque, M., Anctil, F. and Rivard, C. (2011) Teleconnections and interannual variability in Canadian groundwater levels. *Journal of Hydrology* 410, 178-188.
- Turner, J.V. (1982) Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1183-1191.
- Uchikawa, J. and Zeebe, R.E. (2012) The effect of carbonic anhydrase on the kinetics and equilibrium of the oxygen isotope exchange in the  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  system: Implications for  $\delta^{18}\text{O}$  vital effects in biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 95, 15-34.
- Udowski, E., Hoefs, J. and Menschel, G. (1978) Relationship between  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring: A model of chemical variations with inorganic  $\text{CaCO}_3$  precipitation. *Earth and Planetary Science Letters* 42, 267-276.
- Udowski, E. and Hoefs, J. (1993) Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water: a re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3815-3818.



- Van Dijck, S.J., Laouina, A., Carvalho, A.V., Loos, S., Schipper, A.M., Van der Kwast, H., Nafaa, R., Antari, M., Rocha, A. and Borrego, C. (2006) Desertification in northern Morocco due to effects of climate change on groundwater recharge, *Desertification in the Mediterranean region. A Security Issue*. Springer, pp. 549-577.
- van Hinsberg, V.J., Migdisov, A.A. and Williams-Jones, A.E. (2010) Reading the mineral record of fluid composition from element partitioning. *Geology* 38, 847-850.
- Viles, H. and Pentecost, A. (2007) Tufa and travertine. *Geochemical Sediments and Landscapes*, 173-199.
- Vogel, J., Grootes, P. and Mook, W. (1970) Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Zeitschrift für Physik* 230, 225-238.
- Waring, G.A., Blankenship, R.R. and Bentall, R. (1965) Thermal springs of the United States and other countries of the world: a summary. US Government Printing Office Washington, DC.
- Watkins, J.M., Laura C. Nielsen, Frederick J. Ryerson and DePaolo, D.J. (2013) The influence of kinetics on the oxygen isotope composition of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*.
- Wedepohl, K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217-1232.
- Weed, W.H. (1890) The formation of travertine and siliceous sinter by the vegetation of hot springs. Govt. Print. Off.
- Weinlich, F.H. (2005) Isotopically light carbon dioxide in nitrogen rich gases: the gas distribution pattern in the French Massif Central, the Eifel and the western Eger Rift. *Annals of Geophysics* 48, 19-31.
- White, A.F. and Brantley, S.L. (1995) Chemical weathering rates of silicate minerals: an overview. *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* 31, 1-22.
- Wiebe, R. and Gaddy, V. (1940) The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40 and at pressures to 500 atmospheres. critical phenomena\*. *Journal of the American Chemical Society* 62, 815-817.

- Wiedner, E., Scholz, D., Mangini, A., Polag, D., Mühlinghaus, C. and Segl, M. (2008) Investigation of the stable isotope fractionation in speleothems with laboratory experiments. *Quaternary International* 187, 15-24.
- Wolthers, M., Charlet, L. and Van Cappellen, P. (2008) The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals; a critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model. *American Journal of Science* 308, 905-941.
- Wolthers, M., Nehrke, G., Gustafsson, J.P. and Van Cappellen, P. (2012) Calcite growth kinetics: Modeling the effect of solution stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77, 121-134.
- Wood, B.J. and Blundy, J.D. (2003) Trace Element Partitioning under Crustal and Uppermost Mantle Conditions: The Influence of Ionic Radius, Cation Charge, Pressure and Temperature. *Treatise on Geochemistry* 2, 395-424.
- Yan, H., Sun, H. and Liu, Z. (2012) Equilibrium vs. kinetic fractionation of oxygen isotopes in two low-temperature travertine-depositing systems with differing hydrodynamic conditions at Baishuitai, Yunnan, SW China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 95, 63-78.
- Zaihua, L., Svensson, U., Dreybrodt, W., Daoxian, Y. and Buhmann, D. (1995) Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3087-3097.
- Zeebe, R.E. (2007) An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, n/a-n/a.
- Zeebe, R.E. (2011) On the molecular diffusion coefficients of dissolved, and and their dependence on isotopic mass. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2483-2498.
- Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D. and Jansen, H. (1999) On the time required to establish chemical and isotopic equilibrium in the carbon dioxide system in seawater. *Marine Chemistry* 65, 135-153.

Zeebe, R.E. and Wolf-Gladrow, D.A. (2001) CO<sub>2</sub> in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Gulf Professional Publishing.

Zeyen, H., Novak, O., Landes, M., Prodehl, C., Driad, L. and Hirn, A. (1997) Refraction-seismic investigations of the northern Massif Central (France). *Tectonophysics* 275, 99-117.

Zhang, J., Quay, P.D. and Wilbur, D.O. (1995) Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 107-114.

Zhang, Y. and Dawe, R. (1998) The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water. *Applied Geochemistry* 13, 177-184.

Zielinski, R.A. and Budahn, J.R. (1998) Radionuclides in fly ash and bottom ash: improved characterization based on radiography and low energy gamma-ray spectrometry. *Fuel* 77, 259-267.

Zolotoyabko, E., Caspi, E., Fieramosca, J., Von Dreele, R., Marin, F., Mor, G., Addadi, L., Weiner, S. and Politi, Y. (2010) Differences between bond lengths in biogenic and geological calcite. *Crystal Growth & Design* 10, 1207-1214.

Zuddas, P. and Mucci, A. (1994) Kinetics of calcite precipitation from seawater: I. A classical chemical kinetics description for strong electrolyte solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4353-4362.

Zuddas, P. and Mucci, A. (1998) Kinetics of calcite precipitation from seawater: II. The influence of the ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 757-766.

## IX. Annexes

### Annexe 1 : analyses

#### **Alcalinité**

##### Terrain

L'alcalinité a été mesurée à chaque fois, soit le soir d'une campagne d'échantillonnage soit le lendemain pour éviter que les eaux ne dégazent de trop et ce dégazage pouvant induire un biais dans les résultats d'alcalinité. L'alcalinité a été mesurée selon la méthode de Gran et la méthode colorimétrique. Les deux méthodes ont donnés des résultats équivalents. Un volume d'environ 30 mg été pesé et de l'acide à 1.6N était injecté en grande quantité dans un premier temps à cause de l'effet tampon important de ces eaux. Certains de ces échantillons ont été doublés et les résultats était là aussi équivalents à +/- 0,5 meq/L.

##### Expérience

L'alcalinité a été mesurée de la même façon pour les expériences de précipitation ainsi qu'à la fin de chaque expérience de dégazage, sauf pour les expériences à faible pH. Pour ces expériences le TIC a directement été mesuré. Le carbone inorganique réagit avec de l'acide phosphorique (10%). À cause de ce faible pH (<2), les carbonates et bicarbonates se dissocient de l'eau et forment du CO<sub>2</sub>. Ce CO<sub>2</sub> est détecté dans un NDIR (qui est lui-même calibré avec des standards 0, 1, 2, 5, 10 ppm DIC). Le NDIR donne une concentration et la masse de TIC.

#### **Anions**

Les anions ont été analysés par chromatographie à injection ionique au laboratoire GEOPS à Orsay. Ils ont été préalablement dilués avec de l'eau nanopure au moins dix fois pour éviter les concentrations trop importantes en chlorures. Entre chaque échantillons une eau de rinçage été injectée et des doublons ont là aussi été effectués. Grâce à ses doublons nous avons pu déterminer une erreur d'environ 8%.

#### **Cations majeurs**

### Terrain

Les cations ont été analysés par absorption atomique au laboratoire GEOPS de l'université Paris Sud. Là aussi des dilutions ont été effectuées ces dilutions sont différentes en fonction du cation considéré.

### Expériences

Les cations majeurs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ) ont été mesurés au laboratoire McGill sur un ICPOES

Les cations majeurs des solides ont été mesurés avec les mêmes solutions que pour les éléments traces, avec un ICPOES (spectromètre d'absorption), à l'université McGill.

### **Carbone 13**

Le carbone 13 du CID, pour les échantillons de terrain et pour les échantillons des expérimentations de précipitation, a été analysé au laboratoire du GEOTOP à l'UQAM par un spectromètre Micromass Isoprime TM à flux continu couplé à un Multiflow TM. Il a le plus souvent été analysé peu de temps après les prélèvements, afin d'éviter un dégazage important et donc une variation de la signature isotopique. Cette méthode est assez efficace car elle permet d'analyser une cinquantaine d'échantillons en une journée. Les échantillons sont injectés dans des vials préalablement remplis d'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et remplis d'hélium gazeux afin d'éviter les interactions avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Ensuite la réaction se fait à  $90^\circ\text{C}$ .

Pour les expérimentations de dégazage les échantillons ont été analysés sur un spectromètre SIRA, après extraction successives à l'azote liquide et glace carbonique.

### **Oxygène 18**

Les isotopes stables de la molécule d'eau que ce soit pour les expériences ou pour le terrain ont été analysés au Laser à l'université Paris Sud. Ces échantillons ont été préalablement dégazés par gel/dégel successif avec de la glace carbonique afin d'éviter les contaminations par des gaz comme du  $\text{H}_2\text{S}$ .

### **Isotopes carbonates**

Les isotopes des carbonates ont été analysés selon deux techniques différentes, soit avec un spectromètre SIRA au laboratoire GEOPS d'Orsay soit avec un spectromètre Isoprime DI Multicarb, au GEOTOP. Cette dernière technique permet d'analyser une infime fraction de carbonate (entre 100 et 150  $\mu\text{g}$ ).

### **Eléments traces eau et carbonates**

Les éléments traces de l'eau ont été dans un premier temps analysés avec un ICAP Q LA-ICPMS à l'Université McGill. Cet ICP-MS permet d'analyser la majorité des éléments chimiques du tableau périodique, avec une concentration minimale de 1 ppq pour les échantillons liquides. Pour faire ces analyses il a fallu diluer au moins huit à dix fois les échantillons (préalablement acidifié avec 2% de  $\text{HNO}_3$  ultrapur) avec une solution de  $\text{HNO}_3$  à 2% diluée dans de l'eau nanopure. Ces dilutions ont été faites au poids et dans une salle blanche. Certains des échantillons ont dû être analysés deux fois à cause de la gamme de concentration des éléments traces trop importante.

Concernant les solides, ils ont dans un premier temps étaient dilués dans une solution  $\text{HNO}_3$  à 5%, pour dissoudre uniquement les carbonates et garder la matière organique solide. Le  $\text{HNO}_3$  a été choisi car est moins oxydant que d'autres acides et par conséquent va moins dissoudre la MO. Ce mélange a été fait pendant 48h. Ensuite, les solutions ont été filtrées et 1ml de  $\text{HNO}_3$  ultrapur a été ajouté puis, le tout a été dilué avec une solution de  $\text{HNO}_3$  à 1% dans le but d'avoir des solutions à 2% d'acide. Ces échantillons ont ensuite été analysés avec le même ICPMS que pour les eaux.

Les cations majeurs des solides ont été mesurés avec les mêmes solutions que pour les éléments traces, avec un ICPOES, à l'université McGill.

### **DRX et MEB**

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'Université de Paris XI à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO à détecteur X'Celerator, muni d'une

anticathode au cuivre et délivrant une tension de 45kV pour une intensité de 40mA. Ce diffractomètre est également équipé d'un filtre en nickel sur le rayon incident (filtre anti  $K\beta$ ), de solers de 0,04 radian (faisceau incident et diffracté), de fentes de divergence automatique sur le rayon incident et diffracté (pour irradier toujours une même surface de 10 mm<sup>2</sup>), d'un masque d'une largeur de 10 mm.

Des observations à des grossissements plus importants que ceux de la microscopie optique sont faites au Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Université de Paris XI). Le MEB utilise un faisceau d'électrons. Ceux-ci sont accélérés par une haute tension et focalisés sur l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles électromagnétiques. Ces électrons primaires vont interagir avec la matière en provoquant différents types d'émissions de particules tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X qui sont utilisés dans ce travail.

Des morceaux d'échantillons, métallisés au carbone ont été étudiés en électrons rétrodiffusés à l'aide du MEB Philips XL30 couplé à un système de détection Synergie4 PGT.

L'analyse des RX: dans un MEB les RX sont analysés par un système de détection EDS. Il utilise un semi-conducteur au germanium. L'émission des rayons X vient de l'excitation des couches profondes des atomes. Cette émission caractéristique de chaque atome permet, grâce au détecteur RX EDS au germanium, de produire un spectre qui une fois analysé, pourra nous renseigner sur les éléments présents dans l'échantillon. Le seuil de détection est de l'ordre du millier de ppm.

## Annexe 2 : Tableau de données, premières analyses sur la carotte.

Table 1 : Stable isotopes results of the SO-08 core

Section	Depth in the section cm	Depth cm	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB	Temperature calculated °C	Rayleigh factor
1	0,5	0,5	6,72	-7,35	5,29	0,256
	5,0	5,0	6,66	-7,07	4,20	0,256
	8,0	8,0	6,81	-7,52	5,99	0,255
2	0,5	9,5	6,57	-7,03	4,01	0,258
	3,5	12,5	6,85	-7,15	4,49	0,252
	6,0	15,0	6,33	-7,90	7,52	0,269
	10,0	19,0	6,78	-7,21	4,72	0,254
	14,5	23,5	6,45	-6,90	3,52	0,260
	16,5	25,5	6,39	-7,08	4,21	0,263
3	0,5	27,5	6,50	-7,84	7,29	0,265
	2,0	29,0	6,61	-7,16	4,53	0,258
	3,0	30,0	7,63	-7,59	6,26	0,236
	5,5	32,5	6,85	-6,75	2,94	0,250
	7,0	34,0	6,39	-7,51	5,94	0,266
	9,0	36,0	6,65	-6,90	3,52	0,256
	11,0	38,0	5,68	-7,39	5,45	0,284
	12,5	39,5	6,48	-7,33	5,23	0,262
4	0,5	40,5	6,5	-7,3	5,20	0,263
	1,0	41,0	7,0	-6,9	3,66	0,248
	2,5	42,5	6,8	-6,9	3,56	0,252
	5,0	45,0	6,7	-7,0	4,07	0,255
	7,0	47,0	6,4	-7,6	6,16	0,266
	9,0	49,0	6,9	-7,1	4,44	0,250
	11,0	51,0	5,8	-7,1	4,34	0,278
	13,0	53,0	6,2	-7,1	4,20	0,267
	15,0	55,0	6,3	-7,3	5,27	0,266
5	0,5	55,5	6,32	-7,25	4,88	0,266
	2,0	57,0	6,72	-7,36	5,35	0,256
	3,5	58,5	6,75	-6,97	3,79	0,253
	5,0	60,0	6,71	-7,01	3,94	0,255
	7,5	62,5	6,55	-7,07	4,18	0,259
	10,0	65,0	6,48	-7,32	5,16	0,262
	12,0	67,0	6,62	-7,28	5,00	0,258
6	0,5	69,5	6,6	-7,4	5,38	0,260
	1	70	6,92	-6,90	3,51	0,249
	1,5	70,5	6,63	-7,19	4,66	0,258
	2,0	71	6,7	-7,2	4,58	0,256
	3,0	72	6,85	-6,87	3,41	0,250
	4,5	73,5	6,60	-7,11	4,32	0,258
	5,5	74,5	6,53	-7,02	3,98	0,259



6,0	75	6,2	-7,2	4,56	0,268
6,5	75,5	6,38	-7,45	5,70	0,265
7,0	76	6,00	-7,27	4,96	0,274

---

Table 2 :  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  dating

Depth in the core from the top	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$	$\pm$	Age (y)	Er +	Er -
1,8	0,0988	0,0067	3,3	0,24	0,23
6,3	0,0684	0,0061	2,3	0,21	0,21
15,5	0,1606	0,0059	5,6	0,22	0,22
25,5	0,1240	0,0045	4,3	0,16	0,16
28,5	0,1711	0,0069	6,0	0,26	0,27
32,5	0,2279	0,0061	8,3	0,25	0,25
43,5	0,2399	0,0081	8,8	0,34	0,34
48,5	0,2802	0,0071	10,6	0,32	0,32
58,5	0,3110	0,0056	11,9	0,26	0,26
60,5	0,3449	0,0093	13,6	0,46	0,46
67,5	0,3639	0,0103	14,5	0,52	0,52
75	0,4018	0,0090	16,5	0,49	0,48

Table 4: Calculated temperatures with equation of Coplen (2007), O'Neil and co authors (1969) and Kim and O'Neil (1997)

date	Temperature calculated Coplen 2007	Temperature calculated O'Neil et al. 1969	Temperature calculated Kim and O'Neil 1997
Jun-08	9,0	4,9	2,2
Jan-06	7,7	3,8	1,0
Jun-05	9,8	5,6	2,9
Apr-05	7,5	3,6	0,8
Dec-04	8,1	4,1	1,3
Sep-04	11,6	7,1	4,6
Feb-04	8,3	4,3	1,6
Jul-03	6,9	3,1	0,2
Mar-03	7,7	3,8	1,0
Jan-03	11,4	6,9	4,3
Jul-02	8,1	4,1	1,3
Oct-01	10,2	5,9	3,2
Jul-00	6,2	2,6	-0,4
Jun-00	9,8	5,5	2,9
May-00	6,9	3,1	0,3
Apr-00	9,2	5,1	2,3
Mar-00	8,9	4,8	2,1
Feb-00	8,9	4,8	2,1
Feb-00	7,1	3,3	0,4
Jan-00	7,0	3,2	0,3
Jul-99	7,6	3,7	0,8
Nov-98	10,0	5,8	3,1
Mar-98	8,0	4,1	1,3
Nov-97	7,9	4,0	1,1
Aug-97	7,7	3,8	1,0
May-97	9,0	4,9	2,1
Apr-97	8,5	4,5	1,7
Feb-97	9,1	5,0	2,2
Nov-96	7,2	3,4	0,5
Aug-95	7,4	3,6	0,7
Jan-95	7,7	3,8	1,0
Aug-94	8,9	4,8	2,0
May-94	8,7	4,6	1,9
Oct-93	9,1	5,0	2,3
Aug-93	6,9	3,1	0,2
Jul-93	8,3	4,3	1,5
May-93	8,2	4,2	1,4
Feb-93	6,8	3,0	0,1
Sep-92	7,9	3,9	1,1
Jun-92	7,5	3,6	0,7
Apr-92	8,1	4,2	1,4
Mar-92	9,5	5,3	2,6
Jan-92	8,6	4,6	1,8

Table 3: Stable isotope contents of the water (from the spring)

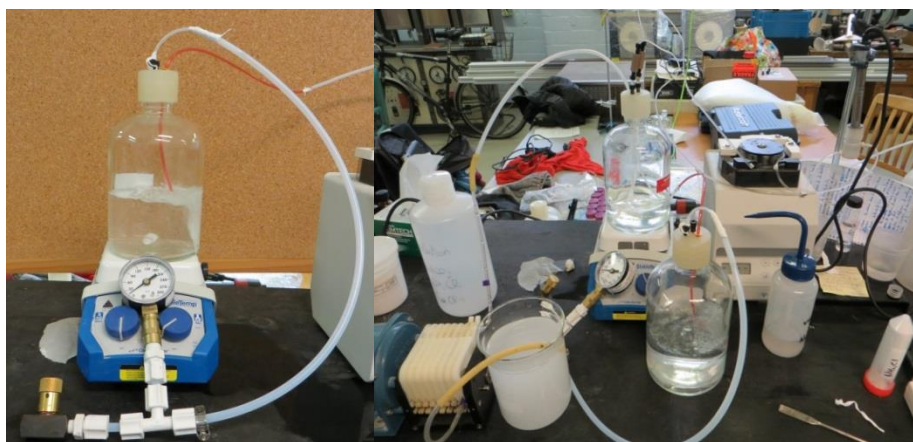
Distance from the spring (m)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ VS SMOW)	$\delta^2\text{H}$ (‰ VS SMOW)
0	-9,49	-64,69
4	-9,43	-65,49
12	-9,49	-64,98
20	-9,44	-64,90
26	-9,48	-65,55
37	-9,47	-63,94
44,3	-9,39	-64,99
50	-9,42	-64,95
60	-9,34	-64,70

### Annexe 3 : Principe expérimental, expériences avec précipitation.

Deux expériences différentes ont été conduites, dans une pièce à température contrôlée, dans le laboratoire de l'université McGill.

La première expérimentation a consisté à forcer le dégazage avec des taux d'azote gazeux différents. Pour ce faire, une solution de 500 ml a été faite dans l'eau nanopure, avec des éléments traces (REE, Sr, Ba, Mn, Pb, Mg, Co (NO<sub>3</sub>)) et du CaCO<sub>3</sub> solide. La quantité de calcite à dissoudre a été calculée sur PHREEQC afin que l'IS soit égal à 0.

Le CO<sub>2</sub> est mis à buller dans cette solution pendant 5 heures, et la pression est augmentée pour dissoudre le maximum de calcite, ceci en utilisant un système de valve à la sortie de la bouteille (Figure 19). Lorsque la pression devient de plus importante, plus de CO<sub>2</sub> est dissous, de cette façon plus de calcite est dissoute. La pression était d'environ 2 atmosphères. Après cela, le même réservoir est utilisé pour dégazer la solution. Pour cela, l'azote gazeux est injecté en continu et le débit est contrôlé précisément. Pendant l'expérience, la solution est agitée lentement pour faciliter la précipitation.



**Figure IX-1 Photographies du montage expérimental**

Le pH est mesuré en continu au cours de chaque expérience, il est mesuré avec une pompe péristaltique qui pompe l'eau dans un petit réservoir dans lequel est plongée l'électrode, puis, l'eau est de nouveau injectée dans le réservoir. Ceci se fait en continu. Le pHmètre est calibré avec des solutions tampons de pH 7,00 et 4,63 stockées à la même température que les expériences.

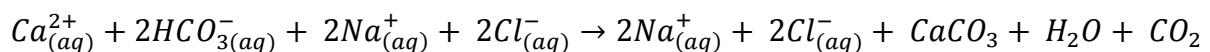
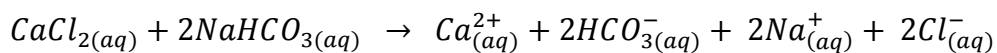
Au début de chaque expérience, un aliquote est prise pour déterminer les concentrations initiales de <sup>13</sup>C, <sup>18</sup>O. A la fin de chaque expérience, l'eau est filtrée et la calcite est récupérée et

séché. Une partie de l'eau est utilisée pour l'analyse des isotopes  $^{13}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}$ , des éléments traces et finalement, l'alcalinité est mesurée.

Cette expérience sera répétée avec cinq débit d'azote gazeux différents : 100, 73.4, 50, 40, 28 ml/min (respectivement Q1, Q2, Q3, Q4, Q5). L'expérience sera arrêtée jusqu'à atteindre la même valeur de pH pour chaque débit. Nous aurons ainsi, des cinétiques de précipitation différentes dans la même gamme de pH. Nous avons répété cette expérimentation à 0 ° C pour les trois débits les plus importants, en mettant la bouteille en verre dans le bassin rempli de glace.

La deuxième expérience a pour objectif de faire précipiter la calcite et ceci sans l'effet du dégazage et de voir l'effet de la variation de l'IS initial. Pour cela nous avons préparé deux solutions différentes.

La première solution a été faite par l'ajout de 5 ppm d'éléments traces (voir l'expérimentation 1) et du  $\text{NaHCO}_3$  et de du  $\text{CaCl}_2$  en quantité variables (cf. tableau 2). 300 ml de cette solution est mis dans une bouteille en verre reliée à une pompe péristaltique pour mesurer en continu le pH et pour injecter une deuxième solution. Cette solution est dans un premier temps acidifiée avec du  $\text{HNO}_3$  pour éviter la précipitation (pH=6,5). Par la suite, sera ajouté de la soude pour augmenter le pH. Le but de mélanger ces deux solutions de  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{CaCl}_2$  pour avoir un IS supérieur à 0 pour que dès l'injection de la deuxième solution la précipitation se produise.



**Tableau : Concentrations et indices de saturation calculés de l'expérience de mélange.**

Nom	Solutions						Solutions mélangées	
	CaCl <sub>2</sub>		NaHCO <sub>3</sub> + CaCl <sub>2</sub>					
	Conc	pH	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	pH	IS	pH	IS
E2M1	$2,29.10^{-2}$	8,9	$1,31.10^{-3}$	$5.10^{-4}$	8,9	0,7	8,9	1,80
E2M2	$2,01.10^{-2}$	8,7	$2,87.10^{-3}$	$6,2.10^{-4}$	8,7	0,9	8,7	2,0
E2M3	$3,4.10^{-2}$	8,7	$2,61.10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$	8,7	1,0	8,7	2,1
E2M4	$2,82.10^{-2}$	8,7	$3,45.10^{-3}$	$9,9.10^{-4}$	8,7	1,5	8,7	2,25

A cette solution, est injecté en continu 500 mL d'une solution de CaCl<sub>2</sub> dilué dans de l'eau nanopure. Cette solution est injectée pendant 3 heures. La quantité de CaCl<sub>2</sub> variera pour les cinq expérimentations. A cette solution est aussi ajouté du NaOH pour atteindre un pH de 8,5 et du NH<sub>4</sub>Cl, qui jouera le rôle de tampon ce tampon est aussi ajouté à la solution 1. Le fait d'ajouter une solution avec un pH important entraine la précipitation.

Après la totale injection, tout comme pour la première expérience, la calcite est filtrée et séchée. L'eau est prélevée pour analyses des isotopes stables, les éléments traces et l'alcalinité.

**Figure IX-2 Photographies du montage expérimental**

Les méthodes de chimie constante et de composition constante ont été utilisées dans de nombreuses études, mais elles requièrent des procédures complexes et il est difficile de

maintenir un état stable et une période de non stabilité existe toujours au début de chaque expérience. Dans notre cas, le pH est stable, cependant le taux de précipitation ne l'est pas car la quantité de calcium qui est ajoutée est supérieure à la précipitation. Les méthodes sans chimie constante, avec variations du taux de précipitation, ont aussi été utilisées (Zhang and Dawe, 1998), Cependant, dans aucune de ces méthodes, l'impact de la vitesse de dégazage sur la précipitation n'a été décrit.

Le taux de précipitation est variable lors de ces méthodes. Le but n'est donc pas de faire une quantification précise mais de voir l'évolution à partir d'un état d'équilibre jusqu'à un autre état d'équilibre.

## Annexe 4 : Tableau de données expériences

**Expérience dégazage et précipitation**

100			73.4			50			40			20	
pH	Temps		pH	Temps		pH	Temps		pH	Temps		pH	temps
4.8	0		4.72	0		4.79	0		4.69	0		4.6	0
5.17	10		4.81	5		4.85	5		4.71	5		4.68	5
5.26	15		4.88	10		4.92	10		4.78	10		4.73	10
5.46	20		4.96	15		4.99	15		4.84	15		4.8	15
5.55	25		5.06	20		5.06	20		4.91	20		4.85	20
5.65	30		5.14	25		5.16	25		4.98	25		4.9	25
5.75	35		5.23	30		5.21	30		5.04	30		4.96	30
5.85	40		5.29	35		5.27	35		5.13	35		5	35
5.9	45		5.37	40		5.35	40		5.19	40		5.05	40
5.94	50		5.45	45		5.42	45		5.26	45		5.1	45
5.98	55		5.53	50		5.48	50		5.32	50		5.15	50
6.04	60		5.61	55		5.53	55		5.39	55		5.19	55
6.09	65		5.67	60		5.58	60		5.44	60		5.23	60
6.13	70		5.74	65		5.63	65		5.5	65		5.33	70
6.16	75		5.77	70		5.69	70		5.55	70		5.37	75
6.19	80		5.83	75		5.83	85		5.61	75		5.41	80
			5.88	80		5.86	90		5.65	80		5.45	85
			5.92	85		5.89	95		5.7	85		5.5	90
			5.97	90		5.92	100		5.75	90		5.54	95
			6.02	95		5.98	105		5.79	95		5.57	100
			6.06	100		6.02	110		5.84	100		5.61	105
			6.09	105		6.05	115		5.88	105		5.65	110
			6.14	110		6.09	120		5.91	115		5.69	115



[illegible]

0°C

100			73.4			50	
pH	Temps		pH	Temps		pH	Temps
4.78	0		4.82	0		4.66	0
4.93	5		4.8	5		4.72	5
5.07	10		4.92	10		4.78	10
5.27	15		4.96	15		4.88	20
5.4	20		5.06	20		4.93	25
5.46	25		5.11	25		4.98	30
5.54	30		5.19	30		5.02	35
5.62	35		5.3	35		5.11	45
5.73	40		5.39	40		5.15	50
5.83	45		5.45	45		5.19	55
5.92	50		5.54	50		5.23	60
6.02	55		5.6	55		5.27	65
6.1	60		5.65	60		5.31	70
6.17	65		5.7	65		5.35	75
6.27	70		5.75	70		5.39	80
6.41	80		5.79	75		5.45	90
6.46	85		5.84	80		5.49	95
6.52	90		5.89	85		5.53	100
			5.93	90		5.57	105
			5.96	95		5.6	110
			6.01	100		5.65	115
			6.04	105		5.69	120
			6.11	110		5.73	125
			6.16	115		5.76	130
			6.2	120		5.83	140
			6.21	125		5.85	145
			6.26	130		5.88	150
						5.91	155
						5.94	160
						5.97	165
						5.99	170
						6.01	175
						6.04	180
						6.07	185
						6.1	190
						6.11	195
						6.17	200
						6.2	205

	pH ini	pH fin	TAC fin	Ca	CaO (Ca <sub>solide</sub> + Ca <sub>fin</sub> )	Mg	Mn	Temp
				mmol/l	mmol/l			°C
100	4.8	6.2	1.446	0.221	2.26	0.48	0.089	20.0
73.4	4.72	6.2	0.45	0.634	2.41	0.52	0.093	20.0
50	4.69	6.2	0.5	0.236	2.25	0.46	0.080	20.0
40	4.79	6.2	0.39	0.232	1.70	0.46	0.079	20.0
28	4.60	6.2	0.45	0.298	1.70	0.26	0.13	20.0
100	4.78	6.5	0.53	0.43	2.61	0.23	0.12	2.0
73.4	4.82	6.2	0.52	1.20	1.69	0.40	0.131	2.0
50	4.66	6.3	0.53	1.10	1.89	0.39	0.125	2.0
Eq.	4.7	6.5	0.51	0.13	2.22	0.40	0.057	20.0

### Expérience sans dégazage

	pH	TAC ini	TAC fin	Ca	CaO (Ca <sub>solide</sub> + Ca <sub>fin</sub> )	Mg	Mn	Temp
				mol/l	mol/l			°C
1	8.9	6.2E-4	7.1E-5	2.3E-4	2.2E-2	0.029	0.0074	20.0
2	8.7	1.72E-3	5.4E-4	2.0E-2	1.97E-2	0.063	0.019	20.0
3	8.7	1.88E-3	6.3E-4	2.8E-2	2.7E-2	0.039	0.012	20.0
4	8.7	1.32E-3	3.8E-4	3.5E-2	3.4E-2	0.013	0.014	20.0

**Isotopes**

	<b><math>\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}</math></b>	<b><math>\delta^2\text{H}_{\text{eau}}</math></b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}</math></b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}</math></b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}</math></b>	<b>Fract 13C</b>	<b>Fract 18O</b>
Initial moy	-16.12	-49.41	-8.29				
100	-6.19	-50.72	-7.97	-17.67	-18.09	-11.48	20.22
73.4	-6.52	-51.12	-8.09	-10.74	-16.17	-4.22	22.33
50	-7.52	-49.79	-8.09	-14.05	-16.02	-6.53	22.48
40	-7.76	-50.03	-8.10	-26.90	-14.72	-19.14	23.83
28	-9.21	-49.61	-8.08	-20.50	-14.10	-11.29	24.45
100 F	-6.57	-50.42	-7.81	-11.93	-11.74	-5.35	26.62
73.4 F	-7.46	-50.66	-8.23	-12.65	-11.74	-5.19	27.03
50 F	-3.96	-49.05	-8.10	-6.10	-10.65	-2.14	28.03
1	-21.64	-51.23	-6.73	-16.97	-11.11	4.66	26.19
2	-19.86	-52.12	-6.72	-16.26	-11.11	3.61	26.17
3	-18.93	-51.49	-6.77	-14.97	-11.02	3.96	26.32
4	-20.09	-51.43	-6.73	-16.07	-11.11	4.01	26.19

## Annexe 5 : Tableau de données terrain

## Physico-chimie

Point	Distance à la source	pH	CE	Température
SO 1 40314	0	6.33	5.56	13.2
SO 2 40314	16.5	6.52	5.56	12.3
SO 3 40314	28.8	6.65	5.56	11.5
SO 3 bis 40314	37.8	6.79	5.55	11.5
SO 4 40314	41.2	6.97	5.5	11.2
SO 5 40314	43.8	7.06	5.45	11.5
SO 6 40314	45.6	7.25	5.43	11.6
SO 7 40314	47.6	7.39	5.08	11.5
SO 8 40314	49.9	7.52	4.95	11.4
SO 9 40314	53.2	7.73	4.74	11.2
SO 11 40314	56	7.85	4.66	12
SO 10 40314	44.2	7.8	4.48	12.2
SO 12 40314		7.07	4.61	12
SO 13 40314	45.6	7.59		11.8
SO 1 140314	0	6.34	5.56	13.7
SO 2 140314	16.5	6.49	5.57	13.8
SO 3 140314	28.8	6.6	5.56	14
SO 4 140314	41.2	6.8	5.57	13.7
SO 5 140314	43.8	6.83	5.54	13.7
SO 6 140314	45.6	7.07	5.52	13.2
SO 7 140314	48	7.26	5.45	5
SO 8 140314	50	7.33	5.35	11.5
SO 9 140314	53.2	7.4	5.37	11.6
SO 11 140314	56	7.47	5.2	12
SO 10 140314	44.2	7.62		12
SO 12 140314		6.91		14
SO 13 140314	45.6	7.76		13.6
SO 1 280314	0	6.31	5.56	13.7
SO 2 280314	16.5	6.6	5.57	13.8
SO 3 280314	28.8	6.68	5.56	14
SO 4 280314	41.2	6.79	5.57	13.7
SO 5 280314	43.8	6.86	5.57	13.7
SO 6 280314	45.6	7.07	5.55	13.2
SO 7 280314	47.6	7.25	5.47	12.3
SO 8 280314	49.9	7.48	5.4	12
SO 9 280314	53.2	7.68	5.37	12.1
			5.3	

SO 1 150414	0	6.3	5.56	14
SO 2 150414	16.5	6.5	5.57	14.4
SO 3 150414	28.8	6.62	5.56	15
SO 4 150414	41.2	6.76	5.57	15
SO 5 150414	43.8	6.81	5.57	17.2
SO 6 150414	45.6	6.9	5.55	17.6
SO 7 150414	47.6	6.98	5.47	18.3
SO 8 150414	49.9	7.34	5.4	17.8
SO 9 150414	53.2	7.51	5.37	18
SO 11 150414				
SO 10 150414				
SO 12 150414				
SO 1 150514	0	6.33	5.55	13.5
SO 2 150514	16.5	6.5	5.55	13.4
SO 3 150514	28.8	6.68	5.56	13.4
SO 4 150514	41.2	6.78	5.5	13.6
SO 5 150514	43.8	6.81	5.45	13.5
SO 6 150514	45.6	6.89	5.49	13.5
SO 7 150514	47.6	7.1	5.45	13.2
SO 8 150514	49.9	7.3	5.4	13.2
SO 9 150514	53.2	7.73	5.14	11.6
SO 11 150514	55	7.93	5	10.7
SO 10 150514	44.2			
SO 12 150514	45.6			
SO 1 310514		6.33		13.2
SO 13 310514		7.37		22.5
SO 14 310514		7.34		22.4
SO 16 310514		7.18		20.8
SO 17 310514		7.05		20.4
SO 18 310514		7.24		25.6
SO 19 310514		7.18		24.1
SO 20 310514		7.03		22
SO 24 310514		7.01		22
SO 28 310514		7.02		23.6
SO 29 310514		6.7		24.2
SO 31 310514		6.64		16.5
SO 42 310514		6.42		15.2
SO1 50215	0	6.39	5.63	13.5
SO4 50215	41.2	6.98	5.63	12.1
SO5 50215	43.8	7.03	5.63	12
SO6 50215	45.6	7.43	5.61	9.4

<b>SO7 50215</b>	47.6	7.49	5.6	9.1
<b>SO8 50215</b>	49.9	7.66	5.53	8.6
<b>SO9 50215</b>	53.2	7.68	5.47	8.3
<b>SO11 50215</b>	55	7.69	5.48	8.1
<b>SO13 50215</b>		7.84	5.06	3.2
<b>SO14 50215</b>		7.98	4.96	3.3
<b>SO15 50215</b>		7.88	5.2	5.1
<b>SO21 50215</b>		7.77	5.03	3.6
<b>SO22 50215</b>		7.63	5.38	6.8
<b>SO23 50215</b>		7.84	5.19	4.3
<b>SO24 50215</b>		7.65	5.17	4.7
<b>SO25 50215</b>		7.51	5.55	6.8
<b>SO33 50215</b>		7.86	4.78	3

## Chimie majeurs

Point	TAC 1 (mg/L)	Cl	SO4	K	Na	Ca	Mg
SO 1 40314	3249.2	467.51	132.83	173.2	678.6	470.0	115.0
SO 2 40314	3216.5	481.43	132.56	167.2	658.1	454.3	113.1
SO 3 40314	3242.8	489.47	132.99	168.1	667.2	450.7	113.6
SO 4 40314	3241.1	489.93	132.75	167.9	662.3	447.2	114.5
SO 5 40314	3267.2	472.17	136.00	167.8	665.7	447.2	114.1
SO 6 40314	3169.0	502.19	131.95	169.4	673.2	427.3	116.9
SO 7 40314	2947.1	487.69	133.90	170.4	676.1	433.4	116.7
SO 8 40314	2556.6	501.85	131.40	168.6	667.8	393.5	116.0
SO 9 40314	2298.3	500.85	129.90	169.9	657.5	261.0	111.7
SO 11 40314	2235.6	507.27	135.86	170.3	653.1	169.0	109.0
SO 10 40314	2259.3	506.25	129.43	196.2	743.4	376.5	133.3
SO 12 40314	3251.8	505.53	138.68	183.9	707.2	463.8	125.3

SO 1 140314	3232.5	454.4	128.9	167.6	643.9	450.0	111.2
SO 4 140314	3155.2	475.7	108.8	168.1	655.4	447.3	112.9
SO 5 140314	3153.7	472.2	132.0	168.9	651.9	438.9	110.9
SO 6 140314	3135.4	459.6	138.4	168.0	651.4	437.0	112.6
SO 7 140314	2566.4	447.0	127.8	171.8	662.7	418.5	113.6
SO 8 140314	2428.2	475.8	131.2	166.6	681.0	414.2	109.6
SO 9 140314	2408.2	452.5	128.0	169.7	703.1	316.0	110.2
SO 11 140314	2395.2	481.9	129.7	168.6	704.4	135.0	110.2
SO 10 140314	2340.7	466.5	127.6	168.5	690.0	321.5	110.7
SO 12 140314	3145.7	475.4	125.3	165.1	689.6	441.2	112.6

SO 1 280314	3238.3	419.1	129.6	167.5	738.8	450.0	104.0
SO 4 280314	3236.4	409.5	126.5	167.8	770.0	388.7	106.8
SO 5 280314	3235.3	391.8	123.5	169.7	774.2	392.7	105.4
SO 6 280314	3235.4	407.3	125.1	164.9	744.0	386.2	100.2
SO 7 280314	3220.6	415.4	126.2	170.0	448.7	404.5	107.7
SO 8 280314	3006.7	423.5	128.6	170.7	571.6	396.6	102.6
SO 9 280314	2516.3	415.4	124.1	172.4	790.0	360.6	105.8

SO 1 150414	3200.8	420.0	125.2	174.3	789.5	449.2	109.9
SO 4 150414	3273.5	395.4	125.3	173.4	772.1	445.2	108.8
SO 5 150414	3243.0	405.0	128.2	173.9	785.3	447.4	107.5
SO 6 150414	3245.8	407.8	129.9	171.1	774.4	446.8	105.5
SO 7 150414	3269.3	392.0	121.2	172.5	779.9	444.6	108.5
SO 8 150414	3185.6	402.7	124.4	176.5	801.1	428.1	108.3
SO 9 150414	2363.7	399.6	120.7	172.0	789.4	335.4	107.0

SO 1 150514	3255.0	423.6	119.0	171.6	768.8	452.8	108.6
-------------	--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



SO 4 150514	3253.7	429.2	118.9	168.8	765.3	418.5	107.0
SO 5 150514	3263.5	437.2	121.9	167.6	751.3	416.3	109.6
SO 6 150514	3252.5	445.3	122.2	169.6	762.5	408.8	103.8
SO 7 150514	3251.9	429.0	119.7	169.3	760.6	407.4	105.1
SO 8 150514	2986.0	433.6	120.0	169.6	763.6	389.5	104.0
SO 9 150514	2337.5	424.9	111.1	171.8	739.5	259.5	102.5
SO 11 150514	2280.8	420.0	117.9	170.2	730.6	207.8	103.5

SO 1 50215	3137.8	455.23	120.3	173.47	722.19	466.02	166.31
SO 4 50215	3259.2	475.81	122.56	175.40	738.45	467.74	166.08
SO 5 50215	3242.15	472.23	135.65	173.89	731.80	466.23	163.9
SO 6 50215	3226.29	456.89	119.62	172.35	721.93	453.65	160.04
SO 7 50215	2875.5	480.03	120.35	173.17	727.35	450.58	161.47
SO 8 50215	2425.4	479.89	119.91	175.13	741.32	417.42	163.28
SO 9 50215	2397.9	452.26	124.42	168.93	715.27	408.15	157.57
SO 11 50215	2347.3	450	122.36	174.98	748.65	362.15	164.23

## Isotopes solution

	distance (m)	$\delta^{13}\text{C}$	delta 18O	delta D
SO 1 40314	0	1.14	-9.53	-65.02
SO 2 40314	16.5	1.68	-9.59	-64.75
SO 3 40314	28.8	2.01	-9.53	-64.97
SO 4 40314	41.2	2.97	-9.54	-64.84
SO 5 40314	43.8	3.21	-9.48	-64.85
SO 6 40314	45.6	4.43	-9.48	-64.52
SO 7 40314	47.6	3.77	-9.52	-64.17
SO 8 40314	49.9	4.34	-9.50	-64.43
SO 9 40314	53.2	5.05	-9.41	-64.20
SO 11 40314	56	5.44	-9.22	-63.09
SO 10 40314	44.2	7.34	-9.45	-64.57
SO 12 40314	45.6	3.06	-9.47	-64.13
SO 1 140314	0	0.82	-9.52	-64.47
SO 4 140314	41.2	2.53	-9.52	-65.15
SO 5 140314	43.8	2.61	-9.20	-63.54
SO 6 140314	45.6	2.93	-9.46	-64.88
SO 7 140314	47.6	4.03	-9.42	-64.72
SO 8 140314	49.9	3.99	-9.47	-64.57
SO 9 140314	53.2	4.94	-9.38	-63.88
SO 11 140314	56	4.73	-9.48	-65.16
SO 10 140314	44.2	6.77	-9.08	-62.75
SO 12 140314	45.6	2.67	-9.36	-64.33
SO 1 280314	0	0.73	-9.49	-64.60
SO 4 280314	41.2	2.56	-9.45	-63.58
SO 5 280314	43.8	2.63	-9.46	-64.28
SO 6 280314	45.6	2.90	-9.33	-63.83
SO 7 280314	47.6	2.94	-9.37	-63.49
SO 8 280314	49.9	3.94	-9.54	-65.17
SO 9 280314	53.2	4.42	-9.42	-64.08
SO 1 150414	0.00	-0.25	-9.56	-64.97
SO 4 150414	41.20	1.61	-9.54	-65.14
SO 5 150414	43.80	1.73	-9.51	-64.48
SO 6 150414	45.60	2.29	-9.43	-64.33
SO 7 150414	47.60	2.98	-9.53	-65.03
SO 8 150414	49.90	3.56	-9.34	-64.50
SO 9 150414	53.20	4.91	-9.29	-64.14
SO 1 150514	0	0.88	-9.62	-64.56
SO 4 150514	41.2	2.38	-9.56	-65.21

SO 5 150514	43.8	2.36	-9.48	-64.75
SO 6 150514	45.6	2.94	-9.44	-64.96
SO 7 150514	47.6	3.23	-9.21	-64.68
SO 8 150514	49.9	3.81	-9.33	-64.56
SO 9 150514	53.2	5.64	-9.33	-64.26
SO 11 150514	56	5.42	-9.43	-64.34
		0.60	-9.50	-64.40
SO 14 310514		5.38	-9.44	-64.85
SO 16 310514		4.92	-9.50	-64.84
SO 17 310514		4.31	-9.48	-64.13
SO 18 310514		4.32	-9.44	-64.07
SO 19 310514		4.75	-9.41	-64.84
SO 20 310514		4.19	-9.47	-64.81
SO 24 310514		3.70	-9.52	-64.64
SO 28 310514		4.36	-9.46	-64.40
SO 29 310514		2.68	-9.44	-64.55
SO 31 310514		2.28	-9.45	-64.94
SO 42 310514		1.70	-9.50	-64.92
SO1 50215	0	0.64	-9.55	-64.91
SO4 50215	41.2	2.76	-9.49	-64.93
SO5 50215	43.8	3.03	-9.54	-64.29
SO6 50215	45.6	3.78	-9.57	-64.55
SO7 50215	47.6	4.05	-9.31	-65.01
SO8 50215	49.9	4.58	-9.47	-65.21
SO9 50215	53.2	4.60	-9.30	-64.79
SO11 50215	56	4.76	-9.45	-64.74
		0.64		
SO13 50215		5.90	-9.34	-63.41
SO14 50215		6.42	-9.29	-63.33
SO15 50215		5.47	-9.47	-64.70
SO22 50215		4.59	-9.28	-64.10
SO23 50215		5.55	-9.46	-64.69
SO24 50215		5.36	-9.35	-62.99
SO25 50215		4.07	-9.58	-64.62
SO21 50215		5.59	-9.54	-65.43
SO33 50215		6.25	-9.24	-63.90

Eléments traces

	δ13C	δ18O	δ13C HCO3-	δ13C CID	δ18O eau VS PDB	δ18O eau	δ18O smow	Fract 18O calc	Fract 13C
--	------	------	---------------	-------------	--------------------	----------	--------------	-------------------	-----------

325

	Mn2576	9Be	59Co	86Sr	89Y	137Ba	140Ce	141Pr	152Sm	153Eu	157Gd	159Tb	163Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	176Lu
SO6 14-03	0.0171	5.95E-04	4.56E-04	3.39E+00	2.59E-05	5.51E-02	3.02E-06	9.33E-07	1.30E-05	7.92E-06	1.33E-06	5.35E-07	4.24E-07	2.41E-07	3.82E-07	4.30E-07	9.85E-07	7.43E-07
SO7 14-03	0.0077	4.88E-04	4.36E-04	3.34E+00	2.48E-05	5.57E-02	2.30E-06	9.48E-07	1.26E-05	8.44E-06	8.11E-07	6.24E-07	3.13E-07	1.53E-07	2.59E-07	7.46E-08	4.56E-07	2.84E-06
SO8 14-03	-0.0039	2.49E-03	4.23E-04	3.29E+00	3.41E-05	5.44E-02	6.35E-06	1.23E-06	1.16E-05	7.81E-06	1.03E-06	8.40E-07	5.23E-07	3.08E-07	5.96E-07	2.02E-07	1.31E-06	2.44E-07
SO9 14-03	0.1608	1.06E-03	4.20E-04	1.64E+00	1.50E-05	2.25E-02	5.15E-05	2.98E-06	6.83E-06	4.51E-06	1.74E-06	1.86E-06	1.62E-06	1.06E-06	1.13E-06	8.95E-07	1.64E-06	2.47E-06
SO10 14-03	0.0136	1.30E-03	4.19E-04	2.21E+00	6.41E-05	2.77E-02	4.00E-05	2.92E-05	3.06E-05	3.02E-05	2.78E-05	2.64E-05	2.43E-05	2.43E-05	2.47E-05	2.42E-05	2.40E-05	2.70E-05
SO11 14-03	0.0415	1.04E-03	4.23E-04	2.99E+00	6.76E-05	4.67E-02	3.42E-05	3.03E-05	3.68E-05	3.42E-05	2.86E-05	2.60E-05	2.58E-05	2.53E-05	2.66E-05	2.47E-05	2.52E-05	3.04E-05
SO12 14-03	0.2796	3.03E-03	4.12E-04	2.29E+00	5.21E-05	4.16E-02	3.73E-05	2.04E-05	2.69E-05	2.49E-05	1.90E-05	1.82E-05	1.72E-05	1.75E-05	1.67E-05	1.66E-05	1.87E-05	1.49E-05
SO5 28-03	0.4355	3.22E-02	1.07E-03	3.95E+00	4.62E-04	8.45E-02	1.93E-04	1.40E-04	1.44E-04	1.41E-04	1.35E-04	1.23E-04	1.26E-04	1.24E-04	1.27E-04	1.21E-04	1.25E-04	1.10E-04
SO6 28-03	0.4622	2.84E-02	9.84E-04	3.92E+00	3.66E-04	8.39E-02	1.40E-04	9.02E-05	1.01E-04	9.53E-05	8.35E-05	8.17E-05	8.35E-05	8.05E-05	8.77E-05	7.83E-05	8.50E-05	6.88E-05
SO8 28-03	0.4043	2.12E-02	1.06E-03	3.93E+00	2.80E-04	8.07E-02	2.00E-04	9.14E-05	1.02E-04	9.99E-05	9.01E-05	8.45E-05	8.12E-05	8.25E-05	8.60E-05	8.10E-05	8.46E-05	1.02E-04
SO9 28-03	0.3282	1.78E-02	8.95E-04	3.73E+00	3.21E-04	7.33E-02	1.50E-04	1.38E-04	1.40E-04	1.46E-04	1.31E-04	1.27E-04	1.26E-04	1.27E-04	1.25E-04	1.28E-04	1.31E-04	1.08E-04
SO11 28-03																		
SO6 15-04	0.4251	2.23E-02	8.21E-04	3.64E+00	2.72E-04	8.12E-02	8.97E-05	7.97E-05	8.91E-05	8.66E-05	7.72E-05	7.22E-05	7.43E-05	7.21E-05	7.54E-05	7.01E-05	7.70E-05	6.78E-05
SO7 15-04	0.4309	2.87E-02	9.27E-04	4.39E+00	3.04E-04	9.40E-02	8.76E-05	5.97E-05	7.39E-05	7.01E-05	5.82E-05	5.45E-05	5.88E-05	5.43E-05	5.93E-05	5.24E-05	5.93E-05	3.45E-05
SO8 15-04	0.3995	2.05E-02	8.01E-04	3.83E+00	2.22E-04	8.31E-02	6.97E-05	5.97E-05	7.17E-05	6.88E-05	5.59E-05	5.60E-05	5.46E-05	5.40E-05	5.75E-05	5.37E-05	5.76E-05	5.57E-05
SO9 15-04	0.216	1.08E-02	6.38E-04	3.50E+00	1.23E-04	7.30E-02	5.60E-05	4.68E-05	5.85E-05	5.51E-05	4.53E-05	4.44E-05	5.27E-05	4.29E-05	4.43E-05	4.12E-05	4.48E-05	3.43E-05
SO6 15-05	0.4208	2.30E-02	7.52E-04	3.92E+00	2.15E-04	8.28E-02	4.43E-05	4.25E-05	5.61E-05	5.05E-05	4.04E-05	3.85E-05	4.11E-05	3.85E-05	4.34E-05	3.66E-05	4.36E-05	3.79E-05
SO7 15-05	0.4169	1.97E-02	6.48E-04	3.32E+00	1.91E-04	7.06E-02	4.90E-05	3.98E-05	5.13E-05	4.59E-05	3.77E-05	3.64E-05	3.72E-05	3.64E-05	3.81E-05	3.57E-05	4.13E-05	3.35E-05
SO8 15-05	0.3916	2.00E-02	7.21E-04	3.89E+00	1.86E-04	7.94E-02	3.99E-05	3.48E-05	4.71E-05	4.52E-05	3.43E-05	3.17E-05	3.32E-05	3.19E-05	3.49E-05	3.02E-05	3.60E-05	2.69E-05
SO9 15-05	0.125	7.50E-03	5.55E-04	3.27E+00	9.32E-05	5.18E-02	6.13E-05	3.56E-05	4.33E-05	4.08E-05	3.38E-05	3.20E-05	3.16E-05	3.08E-05	3.30E-05	2.97E-05	3.06E-05	2.63E-05
SO11 15-05	0.0671	2.53E-03	4.99E-04	3.06E+00	7.56E-05	4.35E-02	7.26E-05	3.85E-05	4.24E-05	3.93E-05	3.32E-05	3.25E-05	2.99E-05	3.10E-05	3.32E-05	3.03E-05	3.09E-05	2.25E-05

SO 5 140314	4.132	-4.69	5.29	2.61	-39.85	-9.20	26.08	35.28	
SO 6 140314	5.9	-6.94	4.70	2.93	-40.10	-9.46	23.76	33.22	1.20
SO 8 140314	5.8	-7.17	5.08	3.99	-40.11	-9.47	23.52	32.99	0.72
SO 9 140314	6.43	-6.85	5.89	4.94	-40.02	-9.38	23.85	33.23	0.54
SO 11 140314	6.63	-6.82	5.54	4.73	-40.12	-9.48	23.88	33.36	1.09
SO 12 140314	8.05	-6.03	5.21	2.67	-40.00	-9.36	24.69		
SO 8 280314	5.68	-7.043	4.65	3.94	-40.17	-9.54	23.65	33.19	1.03
SO 9 280314	6.52	-6.89	4.89	4.42	-40.06	-9.42	23.81	33.23	1.63
SO 11 280314	6.7	-6.85							
SO 7 150414	6.63	-6.8	4.91	2.98	-40.16	-9.53	23.90	33.43	1.72
SO 8 150414	6.38	-7.3	4.52	3.56	-39.98	-9.34	23.81	33.15	1.86
SO 9 150414	6.42	-6.89	5.58	4.91	-40.03	-9.39	23.68	33.07	0.84
SO 11 150414	6.95	-6.74							
SO 8 150514	5.895	-7.31	4.97	3.81	-39.97	-9.33	23.33	32.66	0.92
SO 9 150514	6.25	-7.19	6.11	5.64	-39.97	-9.33	23.50	32.83	0.14
SO 11 150514	6.53	-7.21	5.72	5.42	-40.07	-9.43	23.49	32.92	1.11
5	5.79	-6.96					23.73		
10	6.97	-7.01				-9.40	23.68	33.08	
13	6.11	-7.56			-40.08	-9.44	23.12	32.56	
14	6.21	-7.67		5.38	-40.14	-9.50	23.00	32.51	0.83
16	5.76	-7.44		4.92	-40.12	-9.48	23.24	32.72	0.84
17	5.85	-7.18		4.31	-40.08	-9.44	23.51	32.95	1.54
18	5.96	-7.32		4.32	-40.04	-9.41	23.36	32.77	1.64

[illegible]

## Eléments traces carbonates

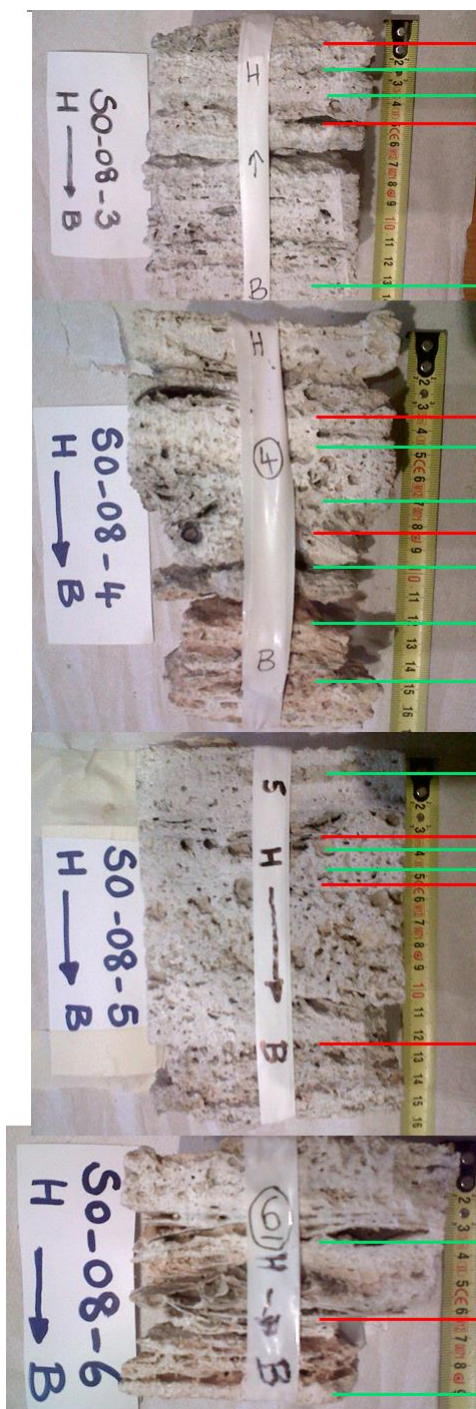
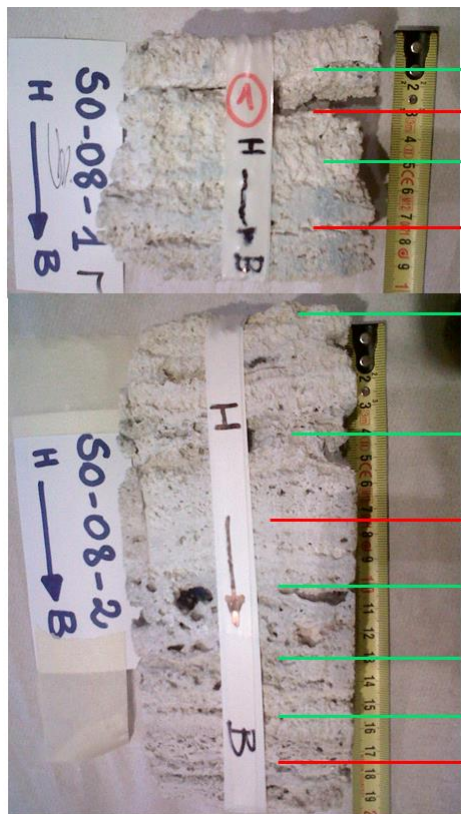
	9Be	11B	59Co	137Ba	140Ce	141Pr	152Sm	153Eu	157Gd	159Tb	163Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	176Lu
SO6 1403	0.00E+00	1.77E-02	1.36E-03	2.32E-01	1.85E-03	2.33E-04	2.33E-04	3.69E-04	1.63E-04	3.75E-02	4.24E-04	3.75E-02	5.66E-04	1.12E-04	1.17E-04	4.33E-04
SO7 1403	1.49E-01	2.11E-02	2.35E-03	2.79E-01	2.50E-03	2.49E-04	2.49E-04	6.07E-04	3.86E-04	3.59E-02	6.86E-04	3.59E-02	1.04E-03	8.17E-04	1.37E-04	9.15E-04
SO8 1403	6.05E-02	2.20E-02	5.59E-03	2.20E-01	1.79E-03	2.23E-04	2.23E-04	4.40E-04	3.58E-04	8.97E-03	3.97E-04	8.97E-03	5.15E-04	4.69E-04	2.03E-04	5.92E-04
SO9 1403	6.32E-02	4.62E-02	2.29E-02	1.41E-01	1.93E-02	1.80E-02	1.80E-02	1.95E-02	1.96E-02	2.70E-02	1.95E-02	2.70E-02	1.96E-02	1.94E-02	1.84E-02	1.96E-02
SO10 1403	2.02E-02	2.05E-02	2.29E-03	1.24E-01	8.41E-04	2.89E-05	2.89E-05	6.98E-04	6.19E-04	2.41E-03	5.66E-04	2.41E-03	5.87E-04	5.22E-04	9.32E-06	6.87E-04
SO11 1403	3.49E-02	2.64E-02	2.39E-03	1.13E-01	3.19E-04	2.02E-05	2.02E-05	1.36E-04	1.03E-04	2.51E-03	1.26E-04	2.51E-03	2.25E-04	3.02E-04	1.01E-05	2.63E-04
SO12 1403	6.88E-02	2.00E-02	1.52E-03	1.39E-01	9.30E-04	8.40E-05	8.40E-05	3.42E-04	2.38E-04	1.44E-02	3.76E-04	1.44E-02	6.05E-04	6.39E-04	4.71E-05	5.79E-04
SO 5 2803	0.00E+00	1.34E-02	7.26E-04	3.54E-01	2.80E-03	3.50E-04	3.50E-04	9.13E-04	5.48E-04	6.60E-02	1.08E-03	6.60E-02	1.67E-03	1.28E-03	2.00E-04	1.43E-03
SO6 2803	2.54E-01	2.44E-01	1.31E-01	4.38E-01	1.30E-01	1.25E-01	1.25E-01	1.28E-01	1.27E-01	1.63E-01	1.28E-01	1.63E-01	1.26E-01	1.26E-01	1.25E-01	1.25E-01
SO8 2803	1.27E-01	4.47E-02	5.16E-03	3.03E-01	4.74E-03	1.76E-04	1.76E-04	4.59E-03	4.17E-03	2.53E-02	5.11E-03	2.53E-02	8.14E-03	1.19E-02	1.12E-04	8.69E-03
SO9 2803	3.37E-02	3.13E-02	3.31E-03	1.13E-01	1.89E-03	2.45E-05	2.45E-05	4.26E-04	3.76E-04	2.99E-03	3.55E-04	2.99E-03	3.91E-04	3.21E-04	1.43E-05	5.66E-04
SO11 2803	0.00E+00	7.93E-02	2.92E-03	1.12E-01	5.05E-01	5.14E-04	5.14E-04	5.54E-02	4.73E-02	3.63E-02	6.91E-02	3.63E-02	1.23E-01	1.87E-01	8.02E-05	1.21E-01
SO6 1504	2.52E-01	4.14E-02	1.26E-03	3.19E-01	4.18E-03	4.91E-04	4.91E-04	1.15E-03	7.60E-04	6.74E-02	1.22E-03	6.74E-02	1.44E-03	7.36E-04	2.25E-04	1.34E-03
SO7 1504	7.50E-02	1.42E-02	1.47E-03	1.26E-01	7.88E-04	1.19E-04	1.19E-04	1.71E-04	8.75E-05	1.39E-02	1.78E-04	1.39E-02	2.33E-04	8.21E-05	6.99E-05	2.35E-04
SO8 1504	5.65E-02	1.15E-02	1.75E-03	1.42E-01	4.76E-04	7.42E-05	7.42E-05	2.38E-04	1.78E-04	6.56E-03	2.35E-04	6.56E-03	3.82E-04	4.28E-04	6.20E-05	4.59E-04
SO9 1504	3.02E-02	6.28E-03	1.97E-03	1.18E-01	1.32E-04	3.91E-05	3.91E-05	8.65E-05	6.98E-05	1.08E-03	5.95E-05	1.08E-03	8.71E-05	6.71E-05	3.95E-05	1.91E-04
SO10 1504	2.60E-02	4.96E-03	1.57E-03	1.01E-01	1.56E-04	3.91E-05	3.91E-05	1.37E-04	1.14E-04	1.48E-03	1.32E-04	1.48E-03	2.20E-04	2.93E-04	3.75E-05	2.88E-04
SO11 1504	1.95E-02	3.26E-02	1.18E-03	8.21E-02	6.46E-04	2.30E-05	2.30E-05	5.51E-04	4.67E-04	2.47E-03	4.54E-04	2.47E-03	6.27E-04	6.20E-04	8.93E-06	7.15E-04
2012 12	3.12E-02	3.38E-03	9.52E-04	1.22E-01	1.73E-04	4.05E-05	4.05E-05	7.14E-05	4.81E-05	2.69E-03	5.12E-05	2.69E-03	7.69E-05	5.56E-05	3.76E-05	7.92E-05
2012 13	3.18E-02	2.25E-03	1.12E-03	1.21E-01	6.64E-05	6.28E-06	6.28E-06	3.76E-05	2.14E-05	1.24E-03	1.58E-05	1.24E-03	3.25E-05	1.46E-05	6.76E-06	4.09E-05
SO6 1505	9.69E-02	1.18E-02	1.94E-03	1.57E-01	1.48E-03	1.61E-04	1.61E-04	4.50E-04	2.82E-04	2.34E-02	5.06E-04	2.34E-02	7.68E-04	7.10E-04	7.11E-05	8.37E-04
SO7 1505	7.98E-02	1.53E-02	7.81E-03	2.34E-01	2.13E+00	2.82E-03	2.82E-03	4.06E+00	3.26E+00	3.46E-01	2.64E+00	3.46E-01	2.45E+00	1.62E+00	2.64E-03	1.98E+00
SO8 1505	7.36E-02	1.33E-02	2.13E-03	1.60E-01	9.45E-04	9.61E-05	9.61E-05	6.00E-04	4.65E-04	1.26E-02	6.29E-04	1.26E-02	9.44E-04	1.24E-03	7.29E-05	1.04E-03
SO9 1505	3.38E-02	1.23E-02	1.68E-03	8.93E-02	6.70E-04	4.53E-05	4.53E-05	8.09E-04	6.70E-04	3.30E-03	9.36E-04	3.30E-03	1.52E-03	4.21E-03	3.94E-05	1.58E-03

SO11 1505	3.40E-02	8.32E-03	1.93E-03	1.10E-01	3.04E-04	2.89E-05	2.89E-05	1.25E-04	8.46E-05	3.55E-03	9.85E-05	3.55E-03	1.49E-04	1.22E-04	1.35E-05	3.28E-04
SO12 1505	1.09E-01	1.79E-02	1.48E-03	1.88E-01	1.40E-03	1.72E-04	1.72E-04	2.86E-04	1.27E-04	2.85E-02	3.24E-04	2.85E-02	4.26E-04	1.23E-04	8.83E-05	4.19E-04
SO6 505	0.00E+00	2.13E-02	2.09E-03	1.16E-01	2.07E-03	2.05E-05	2.05E-05	3.14E-03	2.50E-03	4.32E-03	3.28E-03	4.32E-03	4.89E-03	6.39E-03	2.07E-05	4.86E-03
SO7 50215	3.10E-02	1.70E-02	2.20E-03	9.74E-02	1.88E-04	4.55E-05	4.55E-05	1.18E-04	8.93E-05	2.48E-03	1.02E-04	2.48E-03	1.39E-04	1.15E-04	4.16E-05	2.59E-04
SO8 50215	3.17E-02	4.04E-02	3.57E-03	1.10E-01	3.67E-04	2.69E-05	2.69E-05	2.47E-04	1.90E-04	3.93E-03	2.04E-04	3.93E-03	3.48E-04	3.11E-04	1.63E-05	1.49E-03
SO9 50215	0.00E+00	5.14E-02	4.23E-03	1.22E-01	2.39E-02	2.81E-05	2.81E-05	3.73E-02	2.81E-02	6.18E-03	3.57E-02	6.18E-03	5.02E-02	6.85E-02	4.33E-05	4.93E-02
SO11 50215	0.00E+00	8.63E-02	1.50E-02	2.07E-01	3.77E-01	3.70E-04	3.70E-04	6.33E-01	5.07E-01	6.44E-02	5.13E-01	6.44E-02	6.10E-01	6.70E-01	5.00E-04	5.72E-01

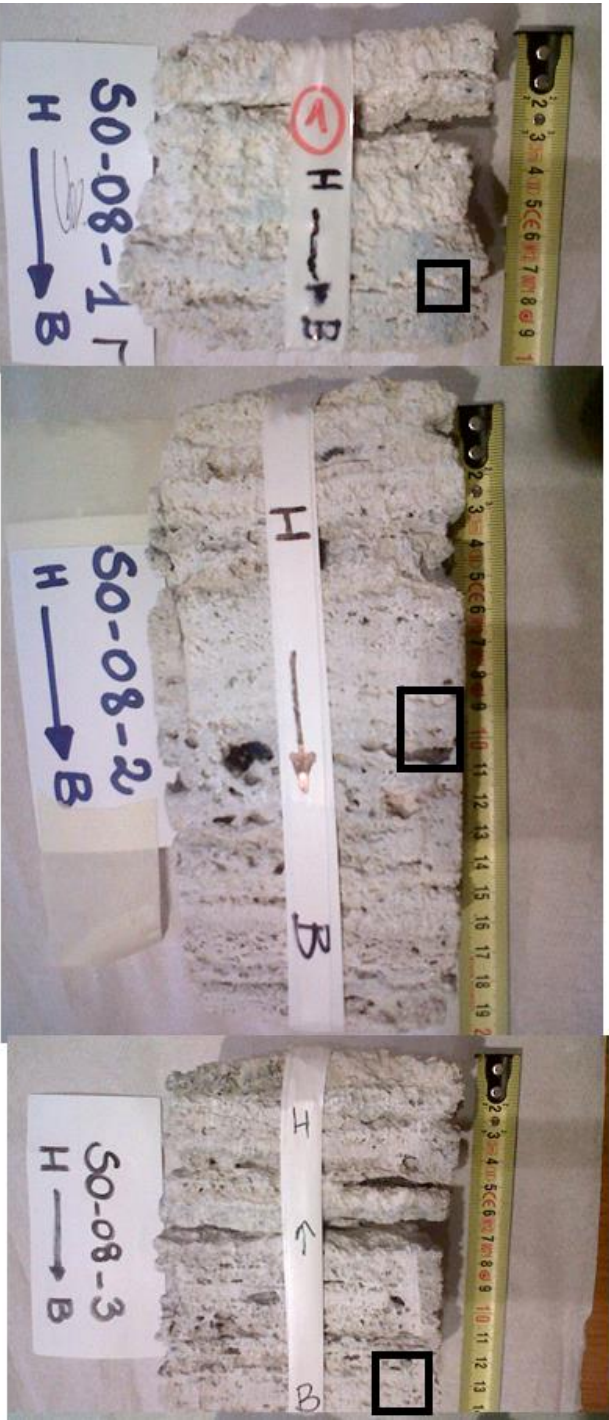
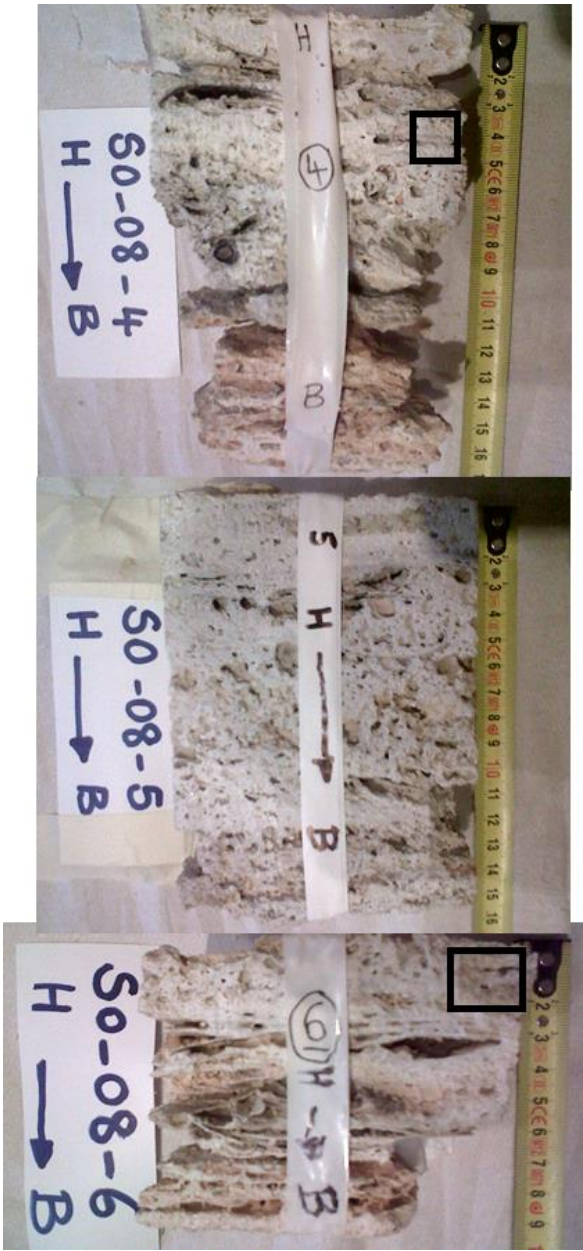


## Annexe 5 : Prélèvement carotte

## Prélèvements datation et analyses isotopes stables 2010

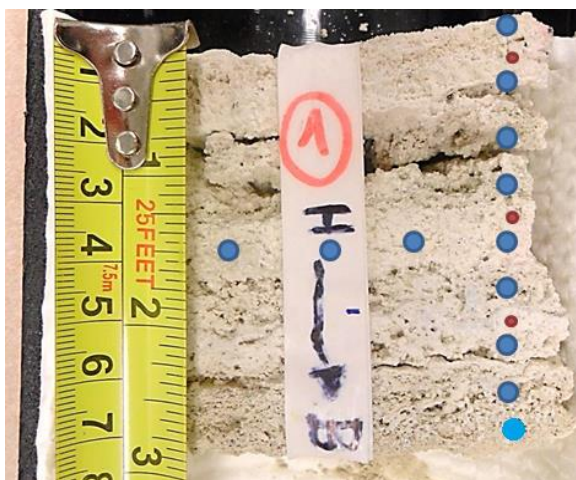


Prélèvement analyse MEB





## Prélèvements analyses 2012



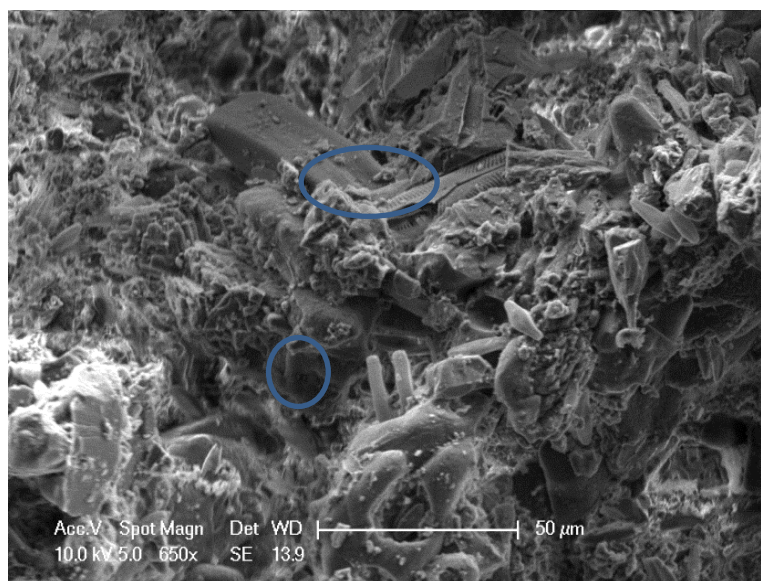
Nom	Prof tronçon	Prof tot	δ13C	δ18O	δ18O smow	Calcul pH	Fract 18O calc	Paléo T°C cal	Paléo T°C cal (Kim et O'Neil)	Calcul avec Coplen
T1-1	0.5	0.5	6.87	-7.84	22.83	7.74	32.21	8.258	5.8	12.96
T1-10	0.9	0.9	7.23	-6.62	24.09	7.86	33.47	3.349	0.48	7.17
T1-2	1.1	1.1	7.46	-6.56	24.14	7.93	33.53	3.132	0.24	6.91
T1-3	2.1	2.1	6.84	-7.35	23.34	7.73	32.72	6.245	3.6271	10.60
T1-4	2.8	2.8	6.17	-7.95	22.72	7.51	32.10	8.714	6.2917	13.50
T1-11	3.2	3.2	6.41	-7.66	23.02	7.59	32.40	7.513	4.9981	12.09
T1-5a	3.6	3.6	6.46	-7.21	23.48	7.60	32.86	5.684	3.0185	9.93
T1-6	4.5	4.5	6.69	-7.20	23.49	7.68	32.87	5.647	2.9789	9.89
T1-12	5.1	5.1	6.85	-7.51	23.17	7.73	32.55	6.898	4.3332	11.36
T1-7	5.7	5.7	6.84	-8.03	22.64	7.73	32.02	9.032	6.6336	13.87
T1-8	6.2	6.2	6.90	-7.78	22.89	7.75	32.28	7.998	5.5208	12.66
T1-9	7.1	7.1	6.75	-7.98	22.69	7.70	32.07	8.826	6.4121	13.63
T2-1	0.8	7.9	6.26	-7.43	23.25	7.54	32.63	6.592	4.0023	11.00
T2-18	1.3	8.4	6.68	-6.95	23.75	7.68	33.13	4.652	1.8980	8.71
T2-2	1.7	8.8	6.29	-7.18	23.51	7.55	32.89	5.586	2.9122	9.82
T2-19	2.3	9.4	6.39	-6.96	23.74	7.58	33.12	4.680	1.9281	8.75
T2-3	2.7	9.8	6.12	-8.26	22.40	7.49	31.78	9.999	7.6701	15.00
T2-4	4	11.1	6.35	-7.60	23.08	7.57	32.46	7.272	4.7378	11.81
T2-5	5.1	12.2	6.61	-7.52	23.16	7.65	32.55	6.935	4.3737	11.41
T2-6	5.8	12.9	8.17	-6.81	23.89	8.17	33.27	4.109	1.3067	8.07
T2-7	6.8	13.9	6.49	-7.94	22.73	7.61	32.11	8.664	6.2376	13.44
T2-23	7.3	14.4	6.76	-7.24	23.45	7.70	32.83	5.796	3.1407	10.07
T2-8	7.8	14.9	6.68	-7.26	23.42	7.68	32.81	5.907	3.2602	10.20
T2-24	8.4	15.5	6.62	-7.43	23.25	7.66	32.64	6.580	3.9896	10.99
T2-9	8.7	15.8	6.44	-7.28	23.40	7.60	32.79	5.984	3.3436	10.29
T2-10	9.7	16.8	6.64	-7.60	23.08	7.66	32.46	7.271	4.7364	11.80
T2-25	10.2	17.3	6.34	-7.93	22.73	7.56	32.11	8.655	6.2276	13.43
T2-11	10.8	17.9	6.57	-7.64	23.03	7.64	32.42	7.446	4.9250	12.01
T2-26	11.4	18.5	6.32	-8.14	22.52	7.56	31.90	9.522	7.1591	14.45

T2-12	11.7	18.8	6.41	-7.78	22.89	7.59	32.28	8.008	5.5310	12.67
T2-27	12.2	19.3	6.27	-8.33	22.33	7.54	31.71	10.298	7.9911	15.35
T2-13	13	20.1	6.57	-7.45	23.23	7.64	32.62	6.656	4.0720	11.08
T2-28	13.3	20.4	7.28	-8.28	22.38	7.87	31.76	10.081	7.7589	15.10
T2-14	13.8	20.9	7.04	-6.96	23.74	7.80	33.12	4.693	1.9425	8.76
T2-29	14.3	21.4	5.87	-8.98	21.65	7.41	31.03	13.105	10.9822	18.62
T2-15	14.8	21.9	6.99	-7.62	23.06	7.78	32.44	7.353	4.8246	11.90
T2-30	15.5	22.6	6.05	-7.84	22.82	7.47	32.21	8.277	5.8207	12.99
T2-16	16	23.1	6.64	-7.26	23.43	7.66	32.81	5.885	3.2370	10.17
T2-17	17.2	24.3	6.45	-7.09	23.60	7.60	32.98	5.228	2.5234	9.39

## Annexe 6 bis : Structure minéralogique

Des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées en juin 2015, sur plusieurs échantillons de la carotte. L'objectif de cette étude était double : (i) observation de la structure interne de ces dépôts, prélevés à des niveaux spécifiques tels que zones laminées ou indurées, et (ii) essai d'observation et de détermination des structures biologiques associées.

### Présence de diatomées



**Figure IX-3** Image au MEB représentant les diatomées. La structure est détritique.

La première chose notable est la présence de diatomées en quantité importantes dans certaines parties de la carotte (Figure IX-3). Ces diatomées sont de différentes formes et différentes tailles. Étant donné le temps imparti pour cette étude cette étude sur les diatomées est annexe à l'étude-, il n'y a donc pas eu de détermination précise de ces diatomées.

Les diatomées sont sensibles à de nombreux paramètres environnementaux, ce qui leur confère un intérêt essentiel pour les recherches paléo environnementales et paléo écologiques, notamment via l'établissement de fonctions de transfert pour la reconstitution de leurs milieux de vie (Servant-Vildary et al., 2002) D'après Owen et Renaut en 2008 et leur étude sur des sources thermales, il y a de fortes corrélations entre les familles de diatomées retrouvées et le pH, l'alcalinité, la conductivité et de plus faibles corrélations avec la température et la présence de silice. De plus, selon Sun et al. (2014), les diatomées participent activement à la précipitation des travertins en agissant directement sur la chimie de la solution.

Dans la carotte prélevée à la Source de l'Ours, la variabilité entre termes de quantité de familles de ces diatomées n'est pas très importante. Il semble que les diatomées soient présentes en plus grand nombre dans les environnements au sein desquels les cristaux de calcite sont moins bien cristallisés, probablement en lien avec des vitesses de dépôt plus rapides et donc de la chimie de l'eau. Ce fait peut être rapproché de la position des échantillons sur le bassin des travertins et être un indicateur de l'environnement de dépôt : présence de diatomées en grand nombre mal cristallisée/taux de précipitation rapide et inversement.

De ce fait, elles pourraient être un bon indicateur des environnements de dépôts. Cette étude biostratigraphique pourrait s'avérer très utile pour comparaison avec les données strictement hydrogéochimiques, et pour la détermination, dans un cadre chronologique précis, de l'alternance de périodes chaudes ou non.

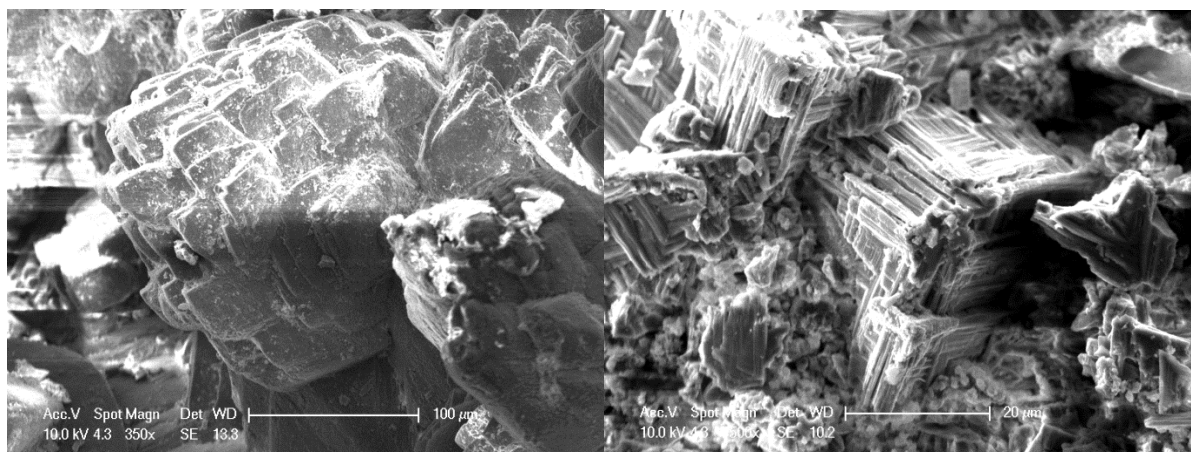
### Structure cristalline

De la même façon que pour les diatomées, les faciès cristallins observés sont très différents. Trois principaux faciès ont été reconnus :

- (i) le premier faciès est détritique ; de nombreuses diatomées y sont observées associées à des cristaux peu ou pas cristallisés et avec présence de traces d'oxydes de fer ;
- (ii) le deuxième faciès comprend des cristaux bien formés (Figure IX-4), presque rhomboédriques, sans objets détritiques ni diatomées ;
- (iii) le troisième faciès correspond à un faciès plus dendritique, avec des cristaux beaucoup plus fins, qui s'imbriquent les uns dans les autres.

Ces trois faciès sont caractéristiques d'environnements de dépôt différents. Le faciès détritique avec de nombreuses diatomées indique un environnement de dépôt favorable avec un taux de précipitation élevé et des températures importantes. Ceci est confirmé par les teneurs en oxygène  $\delta^{18}O$  élevées.

Pour ce qui est du faciès rhomboédrique retrouvé, l'environnement de dépôt devrait être beaucoup plus proche de la morphologie de l'aval du bassin : la calcite a eu le temps de cristalliser sous sa forme « classique », dénotant ainsi un milieu calme, loin de la zone de dégazage principale. Pour finir, le dernier faciès est représentatif d'un environnement où la calcite s'est formée rapidement, dans un milieu où le début était plus important.



**Figure IX-4** Image au MEB avec une structure cristalline rhomboédrique et une structure plus dendritique.

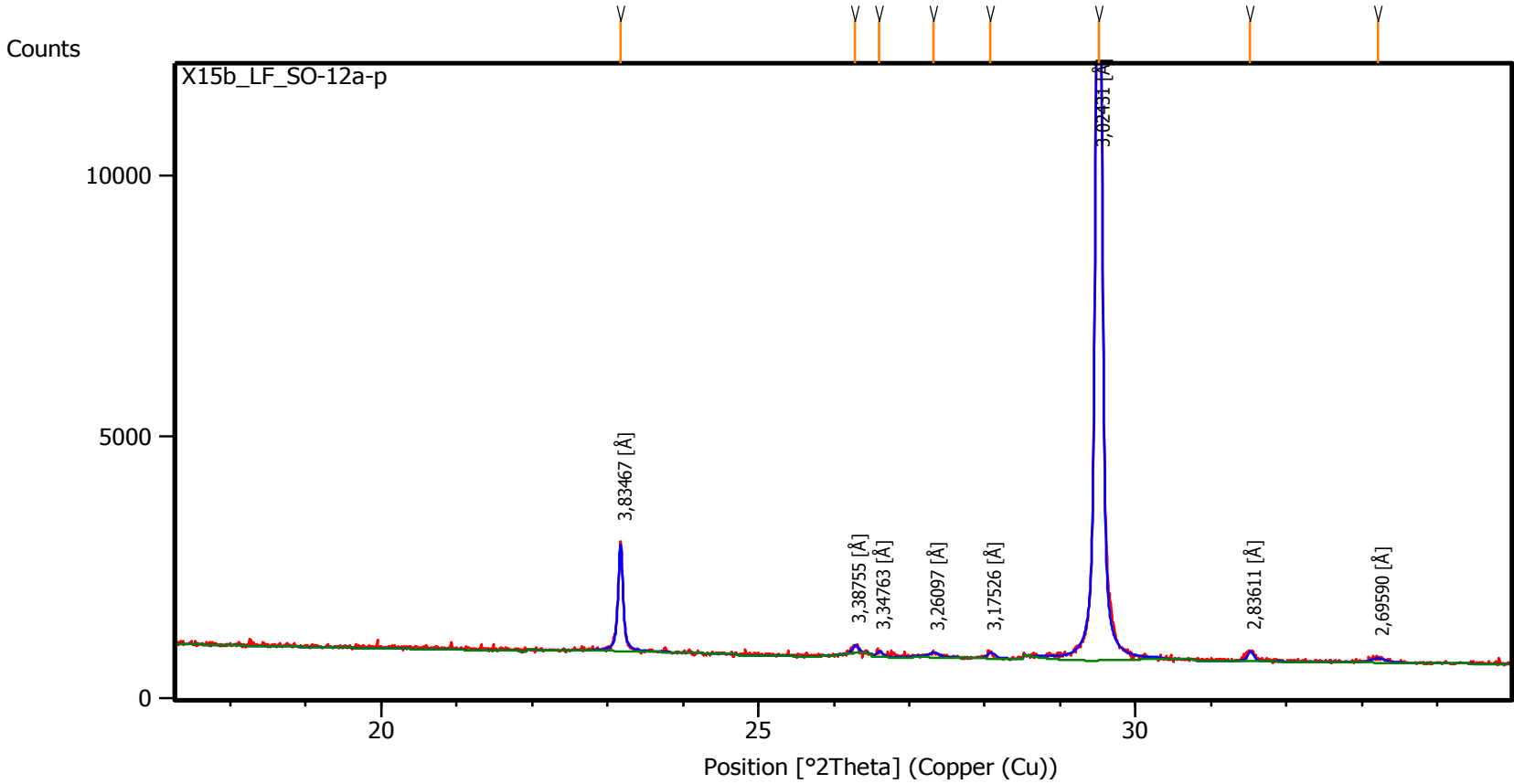


## Annexe 7 : Spectre DRX

**Measurement Conditions:**

Dataset Name	X15b_LF_SO-12a-p
Sample Identification	LF_SO-12a
Comment	Poudre 4°-80° Mask10 1/100e 200s 4h06 1/4 1/2 1/4
Measurement Date / Time	13/01/2015 16:51:52
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4,0042
End Position [°2Th.]	79,9962
Step Size [°2Th.]	0,0080
Scan Step Time [s]	200,0250
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0,2500
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
Generator Settings	40 mA, 45 kV
Spinning	Yes

Main Graphics, Analyze View:



## Peak List:

Peak Number	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Height [cts]	Area [cts*°2Th.]	Struct. FWHM [°2Th.]	Matched by
1	23,1766(6)	3,83467	10,61	2060(38)	204,80	0,002970	
2	26,287(6)	3,38755	0,80	155(58)	17,44	0,002013	
3	26,6062	3,34763	0,58	111,93	14,33	0,017666	
4	27,33(5)	3,26097	0,47	92(750)	26,09	0,132381	
5	28,0794	3,17526	0,58	113,38	17,42	0,043069	
6	29,5120(1)	3,02431	100,00	19413(75)	2251,77	0,004428	
7	31,5195	2,83611	0,96	185,79	23,78	0,018359	
8	33,2049	2,69590	0,44	84,80	26,05	0,152275	
9	36,1253	2,48438	17,71	3438,39	308,08	0,002013	
10	37,9370	2,36980	0,27	52,87	21,66	0,220086	
11	39,5531	2,27661	24,36	4729,39	484,29	0,002013	

12	43,3081	2,08752	29,11	5651,10	506,34	0,002013
13	45,9529	1,97334	0,61	118,49	24,27	0,082004
14	47,2434	1,92240	5,95	1155,43	88,74	0,002013
15	47,5410	1,91106	7,18	1392,99	249,62	0,063207
16	48,5894	1,87225	10,45	2028,47	259,64	0,017764
17	48,6407	1,87039	10,84	2104,40	107,75	0,002013
18	50,2808	1,81316	0,23	44,08	27,08	0,353225
19	52,5248	1,74086	0,29	55,89	14,31	0,117108
20	56,7307	1,62137	3,84	746,16	76,41	0,002013
21	57,5632	1,59988	7,83	1520,95	175,21	0,002242
22	58,1589	1,58491	0,68	131,83	27,00	0,080603
23	60,8330	1,52148	5,76	1118,37	157,47	0,028874
24	61,0731	1,51607	1,90	367,95	37,68	0,002013
25	61,4802	1,50701	1,27	245,85	37,76	0,040481

26	63,1823	1,47045	1,70	330,08	50,70	0,039955
27	64,8455	1,43669	9,70	1882,22	216,83	0,002013
28	65,5335	1,42326	0,76	146,65	45,05	0,149673
29	69,2872	1,35504	0,78	151,10	9,67	0,002013
30	70,3404	1,33731	0,91	176,09	45,08	0,113666
31	72,9965	1,29506	1,23	239,66	30,68	0,004111
32	73,8010	1,28292	0,47	90,69	13,93	0,035249
33	76,4623	1,24476	1,12	218,23	39,11	0,055588
34	77,2266	1,23433	1,14	220,58	16,94	0,002013

---

## Annexe 8 : Codes PHREEQC

**Précipitation: modèle Plummer**

## Calcite

```

-start

10 si_cc = si("Calcite")

20 if (m <= 0 and si_cc < 0.92) then goto 200

30 k1 = 10^(0.198 - 444.0 / (273.16 + tc) )

40 k2 = 10^(2.84 - 2177.0 / (273.16 + tc) )

50 if tc <= 25 then k3 = 10^(-5.86 - 317.0 / (273.16 + tc) )

60 if tc > 25 then k3 = 10^(-1.1 - 1737.0 / (273.16 + tc) )

70 t = 1

80 if m0 > 0 then t = m/m0

90 if t = 0 then t = 1

100 moles = parm(1) * 0.1 * (t)^parm(2)

110 moles = moles * (k1 * act("H+") + k2 * act("CO2") + k3 * act("H2O"))

120 moles = moles * (1 - 10^(2/3*si_cc))

130 moles = moles * time

140 if (moles > m) then moles = m

150 if (moles >= 0) then goto 200

160 temp = tot("Ca")

170 mc = tot("C(4)")

180 if mc < temp then temp = mc

190 if -moles > temp then moles = -temp

200 save moles

210 put (moles, 4)

-end

```

**Précipitation: modèle NR**

## Calcite

-start

10 si\_cc = si("Calcite")

20 if (m <= 0 and si\_cc < 1.25) then goto 200

30 alpha = (0.52 + 0.04 \* tc + 0.004 \* (tc ^ 2) ) \* 1e-5

70 t = 1

80 if m0 > 0 then t = m/m0

90 if t = 0 then t = 1

100 moles = parm(1)

120 moles = moles \* alpha \* ((lg("si\_cc") - 1) ^ parm(2))

130 moles = moles \* time

140 if (moles > m) then moles = m

150 if (moles >= 0) then goto 200

160 temp = tot("Ca")

170 mc = tot("C(4)")

180 if mc < temp then temp = mc

190 if -moles > temp then moles = -temp

200 save moles

210 put (moles, 4)

-end

**Précipitation: modèle Dreybrodt**

## Calcite

-start

10 si\_cc = si("Calcite")

20 if (m <= 0 and si\_cc < 1.1) then goto 200

70 t = 1

80 if m0 > 0 then t = m/m0

90 if t = 0 then t = 1

```
100 moles = parm(1) / parm(2)
110 moles = moles * (act("Ca") - 1.6e-3)
130 moles = moles * time
140 if (moles > m) then moles = m
150 if (moles >= 0) then goto 200
160 temp = tot("Ca")
170 mc = tot("C(4)")
180 if mc < temp then temp = mc
190 if -moles > temp then moles = -temp
200 save moles
210 put (moles, 4)
-end
```

### Dégazage

```
CO2(g)
-start
10 P_aq = sr ("CO2(g)")
20 dCO2 = parm (2) * (10^parm (1) - P_aq) * time
30 save dCO2
40 put (dCO2, 5)
-end
```



## Annexe 9 : Disposition des plaques de plexiglas lors des cartographies

